Ueber

Beryllium und Berylliumverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät, Sektion II,
der Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt am 24. Januar 1913 von

ANTONIE MOORMANN
aus Werne a. L.

MÜNCHEN 1913.
Druck von Franz X. Seitz, Buttermelcherstrasse 16.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548308_0124

Den Geschwistern!

Die folgende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München ausgeführt.

Die Anregung zur Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozent Dr. Benno Bleyer, der mir auch bei der Ausführung in liebenswürdiger Weise mit seinem Rat zur Seite stand.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Kaiserl. Geh. Reg.-Rat und Kgl. Obermedizinalrat Professor Dr. med. et phil. Theodor Paul und Herrn Privatdozent Dr. phil. Benno Bleyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Das Oxyd des Berylliums, die Beryllerde, wurde 1798 von Vauquelin im Beryll aufgefunden, welches Mineral man vorher als eine Verbindung von Kieselerde mit Kalkerde oder Alaunerde betrachtete. Vauquelin bewies, dass die im Beryll enthaltene Erde von den letzteren verschieden ist, dadurch, dass sie ein leicht lösliches Sulfat bildet, welches sich nicht mit Kaliumsulfat zu einem Alaun verbindet.

Das Beryllium findet sich in verschiedenen Mineralien, namentlich im Beryll $= Be_3Al_2(SiO_3)_6$, welcher hexagonale Prismen bildet und selten farblos ist; die durchsichtige, grün gefärbte Varietät wird Smaragd genannt und die bläulich-grüne Aquamarin; ferner gibt es blaue, gelbe, rosenrote, graue usw., welche, wenn sie durchsichtig sind, edler Beryll, und, wenn nur durchscheinend, gemeiner Beryll genannt werden. Beryllium findet sich ferner im Phenakit Be_2SiO_4, im Euklas $H_2Be_2Al_2Si_2O_{10}$ $= H_2O$, 2 BeO, Al_2O_3, 2 SiO_2 im Chrysoberyll BeO, Al_2O_3 und anderen Mineralien, meist Silikaten.

Dieselbe Stelle wie das Lithium unter den Alkalimetallen, nimmt das Beryllium unter den Erdalkalimetallen ein. Es hat das kleinste Verbindungsgewicht und die geringste Aehnlichkeit mit den anderen Elementen der Gruppe. Seine Eigenschaften zeigen ein deutliches Hinüberneigen zur Gruppe der Erden, weshalb lange Zeit hindurch das Beryllium als dreiwertiges Element betrachtet wurde.

Das Beryllium bildet ausser den typischen, zweiwertigen Ionen $Be^{\cdot\cdot}$ noch andere, sauerstoffhaltige Ionen. Das Berylliumhydroxyd löst sich nämlich auch in Kali- oder Natronlauge auf. Da diese Basen wegen ihres Gehaltes an Hydroxyl die Löslichkeit des Berylliumhydroxyds nach bekannten Prinzipien vermindern sollten, so bedarf dieser Widerspruch einer Erklärung. Diese liegt darin, dass sich die Verbindung BeO_2H_2, das Hydroxyd des Berylliums, durch Abspaltung von Wasserstoffion auch wie eine Säure erhalten kann. Sie gibt demgemäss die beiden Ionen $HBeO_2'$ und BeO_2'' (ähnlich wie die

Kohlensäure die Ionen HCO_3' und CO_3'' gibt) und diese sind in den alkalischen Berylliumlösungen enthalten.

Das Berylliumion $Be^{\cdot\cdot}$ ist farblos und zeichnet sich auch durch einen süssen Geschmack aus. Dieser hat dem Element vorübergehend den Namen Glucinium verschafft, der jetzt zuweilen noch im Englischen und Französischen gebraucht wird.

Die mannigfaltigen Schwierigkeiten, die sich bei der Untersuchung der Berylliumverbindungen einstellen, waren die Ursache, dass das Beryllium samt seinen Verbindungen nur sehr wenig bekannt ist. Ich unternahm deshalb auf Veranlassung von Herrn Dr. Bleyer, der sich schon einige Jahre mit der Chemie des Berylliums beschäftigt, folgende Untersuchungen, die als Beiträge zur Kenntnis dieses Elementes dienen sollen:

I. Ueber die Darstellung von Beryllium nach dem Thermitverfahren.
II. Massanalytische Bestimmung des Berylliums.
   A) Jodometrische Bestimmung.
   B) Acidimetrische Bestimmung.
   C) Titration mittels Arsensäure.
III. Ueber Berylliumperoxydat (Berylliumperoxyd).
IV. Ueber Berylliumchromate.

I. Ueber die Darstellung von Beryllium nach dem Thermitverfahren.[1])

Das Beryllium ist das am wenigsten bekannte und studierte Glied in der Reihe der typischen Elemente; der Grund hiervon ist in den Schwierigkeiten zu suchen, die mit der Bereitung des Metalles verbunden sind. Die mangelhafte Uebereinstimmung der Angaben verschiedener Autoren über die Eigenschaften des elementaren Berylliums erklärt sich daraus, dass nur mehr oder weniger unreines Metall zur Untersuchung gelangen konnte.

Die Darstellungsmethoden des Metalles können eingeteilt werden in:

1. Reduktion der Berylliumhaloide bei hoher Temperatur durch Alkalimetalle,
2. Reduktion des Berylliumoxydes durch Magnesium,
3. feuerflüssige Elektrolyse von Gemischen, die geschmolzene Berylliumhaloide enthalten.

Nach einem vergeblichen Versuche Humphry Davys,[2]) das metallische Beryllium herzustellen, gelang es im Jahre 1828 Wöhler[3]) und Bussy[4]) fast gleichzeitig durch Einwirkung von metallischem Kalium auf Berylliumchlorid das Beryllium als pulveriges, graues oder braunes Metall, jedoch nur in sehr unreinem Zustande, zu erhalten.

Reynold[5]) verfuhr in gleicher Weise unter Anwendung von Magnesium; Nilson und Petterson[6]) wiederholten in etwas modifizierter Form die Versuche Reynolds und erhielten ca. 87%iges Beryllium. Debray[7]) änderte die Arbeitsweise, indem er das Berylliumchlorid und das Alkalimetall (er verwendete Na) nicht zusammen, sondern getrennt erhitzte. Er leitete mit Hilfe eines Stromes von trockenem Wasserstoff Berylliumchloriddampf über rotglühendes Natriummetall; durch wiederholtes Umschmelzen des Reduktionsproduktes erhielt er Metallkügelchen, die aber nach Nilson und Petterson[8]) stark verunreinigtes Beryllium darstellen. Statt des

---

[1]) Siehe auch B. Bleyer, Habilitationsschrift, München 1913.

[2]) Davy, Recherches electrochimiques, Annal. Chim. Phys. [1] **75**, 148; Gilb **37** (1811), 186.

[3]) Poggend. Ann. **13**, 577.

[4]) J. Chim. méd. **4**, 455.

[5]) Phil. Mag. [5] **3**, 38.

[6]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **11** (1878), 381.

[7]) Ann. Chim. Phys. [3] (1855) **44**, 5.

[8]) loc. cit.

Berylliumchlorids, das nur ziemlich schwer zugänglich ist, verwendeten Krüss und Moraht[1]) getrocknetes Kaliumberylliumfluorid, das sie mit Natrium reduzierten. Sie erhielten zum Teil kristallinisches, zum Teil pulveriges Beryllium; das kristallinische Beryllium soll nach den Angaben der beiden Autoren rein sein, doch gaben sie keine Analysenresultate an.

Nach der zweiten Herstellungsmethode wird nach dem Vorschlage Winklers[2]) Berylliumoxyd mit der stöchiometrischen Menge Magnesium entweder im einseitig geschlossenen Glasrohr oder im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom erhitzt. Unter schwachem Aufglühen bildet sich unter unvollkommener Reduktion eine graue Masse, die Beryllium enthält. Winkler isolierte das reduzierte Metall nicht. Krüss und Moraht[3]) wiederholten die Versuche Winklers und konnten nur sehr unreines Beryllium erhalten.

Bei der Darstellung des Berylliums auf elektrolytischem Wege ist man auf die Elektrolyse geschmolzener Berylliumverbindungen angewiesen, da wässerige Berylliumsalzlösungen bei der Elektrolyse nur Hydroxyd abscheiden. Gegenteilige Literaturangaben wurden widerlegt. Berylliumchlorid und -fluorid, die in reinem Zustand den elektrischen Strom nur wenig leiten, können durch Zusatz von Alkalihaloid (oder Erdalkalihaloid und Salmiak) zu guten Leitern gemacht werden. Auf diesem Wege stellten Borchers[4]) aus Berylliumchlorid und Alkalichlorid, bezw. Bariumchlorid und Salmiak, und Lebeau[5]) aus Natriumberylliumfluorid ($NaF \cdot BeF_2$ und $2\,NaF \cdot BeF_2$) Beryllium her. Aehnlich ist nach Patentangaben (D.R.P. 101326 [1908]) das Verfahren Liebmanns.

Genauere Angaben über die Reinheitsgrade der Ausgangsmaterialien und des erhaltenen Berylliums finden sich nur vereinzelt. Beachtet man, dass die Berylliumverbindungen, wie sie im Handel zugänglich sind, in den meisten Fällen erhebliche Mengen von Aluminium erhalten, dass das letztere Metall fast die gleichen analytischen Eigenschaften wie das Beryllium zeigt, und dass eine befriedigend genaue Trennungsmethode dieser beiden Metalle erst in letzter Zeit bekannt wurde, so ist man berechtigt, die Ergebnisse verschiedener vorgeschlagener Verfahren zur Herstellung von Beryllium mit einer gewissen Vorsicht zu registrieren.

Eine besondere Stellung nimmt das Verfahren zur Darstellung des Berylliums von Kühne ein, das nur durch die Patentliteratur bekannt wurde (D.R.P. 179403 [1904]). Kühne erwähnt nach der Beschreibung des ihm patentierten Verfahrens zur Herstellung von elementarem Bor und Silicium nach dem Thermitverfahren unter Zusatz von Chlorat oder Perchlorat, dass es auch gelänge, das metallische

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **23** (1890), 731; Liebigs Ann. **260** (1890), 190.
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges **23** (1890), 120.
[3]) Krüss und Moraht (loc. cit.).
[4]) Zeitschr. Elektrochem. **2**, 39.
[5]) Compt. rend. **126**, 744; Ann. Chim. Phys. [7] **16** (1899), 495.

Beryllium auf diesem Wege herzustellen. Weitere Angaben über die Reinheit des Berylliums wurden nicht gemacht.

In Fortsetzung der Arbeiten von W. Prandtl und B. Bleyer,[1]) die sich mit der Darstellung des schwer zugänglichen elementaren Vanadins nach dem Thermitverfahren beschäftigten, wurde auch versucht, deren Verfahren auf die Herstellung von metallischem Beryllium anzuwenden. Zur Reduktion verwendeten die beiden Autoren unter den Bedingungen des aluminothermischen Verfahrens nach dem Vorschlage Goldschmidts[2]) Gemenge von Calcium und Aluminium, welche einerseits die kräftige Reduktionswirkung des Calciums und anderseits die Leichtflüssigkeit der entstehenden Calciumaluminatschlacken in sich vereinigen. Metallisches Kalzium allein konnte wegen der hohen Schmelztemperatur seines Oxyds nicht verwendet werden. Goldschmidt[3]) empfiehlt Gemenge von 3 Atomen Ca + 4 Atomen Al und 1 Atom Ca + 1 Atom Al, die besonders leicht schmelzende Schlacken liefern. Ein Gemenge von 3 Atomen Ca + 2 Atomen Al, wie es zur Darstellung des Vanadins benutzt wurde, wirkt noch energischer unter Bildung einer homogenen, kristallinen Schlacke.

Bei der Herstellung des Berylliums nach dem aluminothermischen Verfahren liegen die Verhältnisse von vornherein ungünstig. Die Metalloxyde werden von Aluminium um so leichter reduziert, je geringer ihre Verbindungswärme ist. Die Verbindungswärme von einem Atom Sauerstoff mit der äquivalenten Menge Aluminium beträgt 131,2 Kalorien und wird nur von den entsprechenden Verbindungswärmen des Magnesiums (145,5 Kal.), des Lithiums (145 Kal), des Calciums (145 Kal.) und des Strontiums (131,3 Kal.) übertroffen. Wenn auch die Verbindungswärme des Berylliumoxyds noch nicht bekannt ist, so ist doch aus der Stellung des Berylliums im periodischen System zu erwarten, dass sie mindestens so hoch, wenn nicht höher, als die einer äquivalenten Menge Aluminiumoxyd ist und dem Wert von 140 Kal. nahekommt. Mit Aluminium allein wird deshalb eine Reduktion des Berylliumoxyds nicht möglich sein; mehr Aussicht bietet die Verwendung von Calcium und Aluminium bezw. Magnesium und Aluminium bezw. der drei Metalle. Auch bei Anwendung dieser Reduktionsmetalle lässt sich erwarten, dass bald ein thermisches Gleichgewicht eintritt, das für die Bildung des Berylliums ungünstig ist. Zudem ist der Wärmeüberschuss in dem Reduktionsgemenge aller Voraussicht nach nicht zu gross, um die Schlacken bis zur Leichtflüssigkeit zu schmelzen und so die Abscheidung des Berylliums in regulinischer Form zu ermöglichen. Die Versuche, die nach dieser Richtung hin angestellt wurden, bestätigten vollständig diese Voraussetzungen.

Reines, dichtes Berylliumoxyd (lockeres, voluminöses Beryllium-

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **64** (1909), 217.
[2]) Zeitschr. Elektrochem. **14**, 558.
[3]) loc. cit.

oxyd lässt sich nicht verwenden, da es zu leicht verstaubt wird) wurde mit Calcium, Aluminium und Magnesium in stöchiometrischen Verhältnissen gemengt und versucht, diese Gemenge zur Reaktion zu bringen. Die Reduktionsmetalle kamen je für sich allein oder in Mischungen in den verschiedensten atomistischen Verhältnissen zur Verwendung, bei verschiedenster Versuchsanordnung (Erhitzen im Rohr, im Tiegel; Entzündung an einer Stelle nach Goldschmidtschem Verfahren). In keinem Falle konnte eine vollkommene Reduktion beobachtet werden. In den günstigsten Fällen erhielt man graue gesinterte Massen ohne regulinisches Metall. Wo es anging, wurde die von Prandtl und Bleyer[1]) vorgeschlagene einfache Versuchsanordnung zur Umgehung von Tiegeln angewendet, die darin besteht, dass das Oxydreduktionsmetallgemenge in einem Flusspatschacht zur Reaktion gebracht wird, wodurch alle Verunreinigungen, die aus der Tiegelwandung stammen können (hauptsächlich Silicium), vermieden werden können.

Es stehen zwei Wege offen, um das für die Bildung von Beryllium sich ungünstig einstellende thermische Gleichgewicht bei der Reaktion zwischen Berylliumoxyd und Reduktionsmetall (Ca, Al, Mg) im günstigen Sinne zu verschieben. Entweder erhöht man im Reduktionsgemisch die Temperatur durch Zusatz von Kaliumchlorat oder -perchlorat, oder man führt ihm von aussen grosse Wärmemengen zu. Den ersteren Weg schlug Kühne[2]) in den ihm patentierten Verfahren zur Herstellung von Beryllium durch Reduktion von Berylliumoxyd mit Aluminium ein; jedoch macht er keine Angaben über die relativen Mengen des angewandten Chlorats und ob er die dem verwendeten Chlorat äquivalente Aluminiummenge genommen hat. Ebenso fehlen Angaben über die Ausbeute und den Reinheitsgrad des erhaltenen Berylliums. Es wurden deshalb mehrere Versuche angestellt, das Beryllium durch Reduktion mit Aluminium oder Calcium oder Magnesium bezw. Gemische dieser drei Metalle ($3\,Ca + 4\,Al$; $1\,Ca + 1\,Al$; $3\,Ca + 2\,Al$; $3\,Ca + 1\,Mg + 2\,Al$) unter Zusatz von Kaliumchlorat herzustellen.

Zuvor war aber noch eine grosse Schwierigkeit zu beseitigen, die darin bestand, eventuell erhaltenes Beryllium zuverlässig auf seinen Reinheitsgrad zu prüfen und es in befriedigender Weise hauptsächlich vom Aluminium zu trennen. Bei der Prüfung der vorgeschlagenen Methoden zur Trennung von Beryllium und Aluminium erwies sich nur die von L. Parsons und S. K. Barnes[3]) als brauchbar.

Diese Methode liefert von allen die besten Resultate, jedoch findet man stets etwas zuviel Aluminium, da das gefällte Aluminiumhydroxyd stets etwas Berylliumhydroxyd enthält.

Ueber die Versuchsdurchführung ist noch zu sagen, dass die Reaktionen im Flusspatschacht unter Verwendung von Zündkirschen

---

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.
[3]) Journ. Americ. Chem. Soc. 28, 1589

ausgeführt wurden. Kaliumchlorat wurde bis zu 100% (bezogen auf die Menge Berylliumoxyd) genommen und in den meisten Fällen die der vorhandenen Menge Chlorat äquivalente Menge Reduktionsmetall angewendet. Betrug die Chloratmenge über 50% so erfolgte unter starker Dampfentwickelung in allen Fällen eine mehr oder weniger heftige Reaktion. Günstiger als die Anwendung der Reduktionsmetalle für sich allein erwies sich die Verwendung der Gemische (vor allem 2 Ca + 1 Mg + 2 Al und 3 Ca + 2 Al), da dann homogene, leichtflüssige Schlacken entstanden, welche die Abscheidung des Berylliums in regulinischer Form ermöglichten. Ausbeute und Reinheit des erhaltenen Berylliums waren schlecht (Prozentgehalt an Beryllium durchschnittlich 50%), besonders in allen Fällen, in denen nicht die dem vorhandenen Chlorat äquivalenten Mengen Reduktionsmetall zur Anwendung kamen, weil dann dieses in erster Linie mit dem Chlorat reagierte. Die schlechte Ausbeute wird auch dadurch bedingt, dass sich die Möglichkeit von ziemlich leicht flüchtigem Berylliumchlorid bot.

Es wurde deshalb die geschilderte Arbeitsweise verlassen und versucht, das Beryllium durch Reduktion von Berylliumoxyd durch die genannten Metalle herzustellen, indem dem Reduktionsgemisch von aussen Wärme zugeführt wurde. Die Versuche wurden in möglichst dünnwandigen Tiegeln, die zum Schutze gegen die Tiegelwand mit einer dünnen Flusspatschicht ausgekleidet waren, ausgeführt. Die gewöhnlichen Gebläselampen konnten nicht genügende Wärmemengen zuführen, um eine vollkommene Reduktion zu ermöglichen, zudem wurde die Wärmedurchstrahlung und Ableitung zumeist verloren. Die Ergebnisse nach andauerndem Erhitzen im Muffel- und Fletcherofen unter möglichster Vermeidung von Wärmeverlust gaben im wesentlichen keine besseren Resultate. Als neue Wärmequelle wurde bei weiteren Versuchen Eisenthermit benutzt und damit die besten Ergebnisse erzielt. Die dünnwandigen, feuerfesten Tiegel (mit Flusspat ausgekleidet) mit dem Reduktionsgemisch wurden mit einer Flusspatschicht und einem Deckel verschlossen und in einer grossen Menge schwarzen Eisenthermits, der sich in einer grossen Büchse mit Flusspatauskleidung befand, eingegraben. Die Tiegel wurden durch besondere Vorrichtungen vor dem Umfallen geschützt und die ganze Vorrichtung mit Sand, der die Wärmeabgabe verhüten sollte, umhüllt. Der Thermit wurde zur Entzündung gebracht, wobei in den meisten Fällen auch das in dem Chamottetiegel vorhandene Gemenge: Berylliumoxyd-Reduktionsmetall ohne Chloratzusatz, zu einer lebhaften Reaktion kam. In manchen Fällen aber war auch die durch den umgebenden Thermit erzeugte Wärme zu gering, um den gewünschten Erfolg zu erzielen, manchmal war die Reaktion so heftig, dass der Chamottetiegel zertrümmert wurde und sein Inhalt sich mit dem Thermit vermengte. Die Menge des Thermits musste so bemessen werden, dass er in nicht abgebranntem Zustand den eingestellten Tiegel hoch bedeckte und mindestens 3—4 Minuten lang brannte. Es würde zu weit führen, wenn man alle die angestellten Versuche kurz schildern wollte. Viele

enttäuschten, manche jedoch ergaben so gute Resultate, als sich nach den vorliegenden Verhältnissen erwarten liessen. Die günstigste Reduktionswirkung zeigten die Gemenge 3 Ca + 2 Al und 2 Ca + 1 Mg + 2 A. Nur selten gelang es, das Beryllium in gut zusammengeschmolzener, regulinischer Form zu erhalten; meistens war es in mehreren Nestern von grösseren und kleineren Körnern in der Schlacke, die sich nur unvollkommen und schwer entfernen liess, zu finden. Die unvollkommene Reinigung des erhaltenen Metalls von der aluminiumhaltigen Schlacke und die mit Fehlermöglichkeiten behaftete Analysenmethode beeinflussten die Ergebnisse der Untersuchungen auf den Reinheitsgrad in erheblichem Masse, ohne dass es möglich gewesen wäre, Korrekturen, die sich auf beobachtete Tatsachen stützen könnten, anzubringen. Man erhielt bei den Versuchen zumeist in schlechter Ausbeute auf dem Bruche kristallinische, hellstahlgraue Metallreguli, die sich leicht hämmern, walzen und feilen liessen und die nach dem Anschleifen und Polieren mehrere Tage an der Luft blank blieben.

Der Gehalt an Beryllium war in den besten Fällen 90—91%ig; die Hauptverunreinigung war Aluminium. Das erhaltene Metall, das in Wirklichkeit als eine Berylliumaluminiumlegierung anzusprechen ist, ähnelt in seinen chemischen und seinen physikalischen Eigenschaften ausserordentlich dem Aluminium. Wieweit dieses analoge Verhalten durch die Anwesenheit der verhältnismässig kleinen Mengen Aluminium beeinflusst wird, entzieht sich der Beobachtung.

Nach dem Schmelzen (Schmelzpunkt tiefer als der des Silbers) wird es dichter; vor seinem Schmelzpunkt verflüchtigt es sich teilweise; gegen Wasser, gegen Stickstoffverbindungen, gegen wässerige Säuren, gegen Alkalien verhält es sich dem Aluminium ganz ähnlich; Silikate und Borate reduziert es beim Glühen unter Bildung von elementarem Si bezw. Bor.

Aus verschiedenen Gründen mussten die kostspieligen und viel Geduld erfordernden Versuche zur Darstellung von Beryllium auf aluminothermischem Wege vorläufig abgebrochen werden. Wenn es auch noch nicht gelang, reines, 100%iges Beryllium herzustellen, so ist doch schon durch die Darstellung von ca. 90%igem Beryllium der Weg gezeigt, auf dem noch weitergearbeitet werden muss. Es gelingt nur durch Zuführung grosser Wärmemengen die Reduktion des Berylliumoxyds vollständig zu ermöglichen und es sind nur noch einige grössere Versuche in etwas geänderter Anordnung durchzuführen, um dann dem Ziele noch näher zu kommen und dadurch Untersuchungen über das metallische Beryllium zu ermöglichen.

II. Massanalytische Bestimmung des Berylliums.[1])

Bei der Analyse von Berylliumsalzen machte sich der Mangel einer genauen Methode zur Bestimmung des Berylliums unangenehm fühlbar, so dass es versucht wurde, auf gewichts- und massanalytischem Wege die besten Bedingungen zur Berylliumbestimmung auszuprobieren. Bei dem gravimetrischen Verfahren sind zur Erzielung genauer Resultate eine Reihe von Umständen zu beachten, die bei der titrimetrischen Methode wegfallen, zudem erfreuen die Titriermethoden sich wegen ihrer schnelleren Durchführbarkeit einer allgemeinen Beliebtheit.

Im folgenden soll nun über die Ergebnisse der Versuche zur titrimetrischen Bestimmung von normalen Berylliumsalzen und von sauren und alkalischen Berylliumsalzlösungen berichtet werden.

A. Jodometrische Bestimmung.

Die normalen Berylliumsalze reagieren infolge von Hydrolyse stets sauer:

$$BeCl_2 + 2\,HOH \rightleftharpoons Be(OH)_2 + 2\,HCl.$$

Versetzt man die Berylliumsalzlösung mit einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat, so wirkt die durch die Hydrolyse frei gewordene Säure auf das Jodid-Jodatgemisch ein unter Abscheidung von Jod:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 3\,H_2O + 6\,KCl + 3\,J_2,$$

das Gleichgewicht wird gestört und die Hydrolyse des noch unzersetzten Berylliumsalzes quantitativ zu Ende geführt, so dass folgende Formel anzunehmen ist:

$$3\,BeCl_2 + 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O = 2\,Be(OH)_2 + 6\,KCl + 3\,J_2.$$

Auf diesen Vorgang gründet B. Glassmann[2]) eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Berylliums, indem er nach Entfernung des Jods durch Natriumthiosulfat das entstandene Berylliumhydroxyd als Berylliumoxyd zur Wägung bringt.

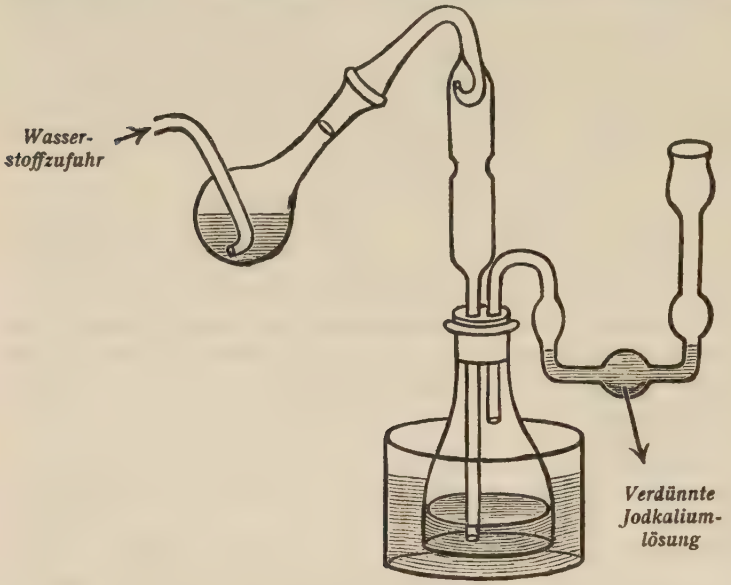
Es lag nun der Gedanke nahe, durch titrimetrische Bestimmung des ausgeschiedenen Jods auf die vorhandene Menge von Berylliumsalz zu schliessen, indem die Reaktion zwischen der Berylliumsalzlösung und dem Jodid-Jodatgemisch durch Erhitzen in einem Braunsteinbestimmungsapparat zu Ende geführt, das freigemachte Jod in eine mit Kaliumjodid beschickte Vorlage übergetrieben und mit $^1/_{10}$-n-Thiosulfatlösung titriert wird.

Die Versuche wurden mit Lösung von Berylliumsulfat, -nitrat und -chlorid ausgeführt. Das Berylliumsulfat wurde wiederholt umkristallisiert; das Nitrat und das Chlorid wurden aus frisch gefälltem und sorgfältig ausgewaschenem Berylliumhydroxyd, dessen Gehalt an Berylliumoxyd durch Analyse ermittelt wurde, und titrierter Salpetersäure bzw. Salzsäure hergestellt. Der Berylliumgehalt der Lösung

[1]) Siehe auch Zeitschr. analyt. Chem. **51**, 360—367.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Berlin **39**, 3368.

wurde durch sorgfältig ausgeführte gewichtsanalytische Bestimmungen ermittelt, beim Sulfat und Nitrat durch Abdampfen der Lösung und Glühen des Abdampfrückstandes bis zur Gewichtskonstanz.

Es wurden verschiedene Versuchsreihen angestellt, über die die folgenden Tabellen Aufschluss geben. In der ersten Reihe wurde der Braunsteinbestimmungsapparat, wie er in R. Weinlands Anleitung für das Praktikum in der Massanalyse, 2. Auflage, Tübingen 1906, Seite 72 abgebildet ist, ohne Abänderung benutzt. Das gleich-



Figur 1.

mässige Sieden im Destillationskolben wurde durch Zugabe einiger durchlochter Glasperlen bewirkt. Bei dieser Versuchsreihe störte der Umstand, dass der Luftraum des Apparates stets mit geringen Mengen von Joddämpfen erfüllt blieb, wodurch zu niedrige Werte erhalten wurden. Da zudem auch das Zurücksteigen der Flüssigkeit in der Vorlage nur recht schwer zu vermeiden ist, wurde der Apparat (siehe Fig. 1) etwas geändert. Der Destillationskolben erhielt einen Ansatz, durch den gewaschener Wasserstoff eingeleitet werden konnte. Durch den Wasserstoff wurde der ganze Joddampf in die Vorlage gespült, wodurch genauere Resultate erzielt wurden; die Flüssigkeit in der Vorlage konnte auch nicht mehr zurücksteigen. In ähnlicher Versuchsanordnung analysierte Moody[1]) die Aluminiumsalze.

Die folgenden Tabellen geben Aufschluss über die erhaltenen Resultate. In der Reihe I wurden die Versuche ohne Anwendung von Wasserstoff, in der Reihe II mit Anwendung von Wasserstoff durchgeführt.

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **46**, 423; **52**, 286.

Reihe I.

Angewandtes Be als $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$	KJO_3 in g	KJ in g	Zeit in Min.	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n-$Na_2S_2O_3$	Gefundenes Be g	Differenz in g
0,01820 g	0,6	1,0	25	38,70	0,01761	— 0,00059
0,01820 g	0,6	1,0	30	38,75	0,01763	— 0,00057
0,01820 g	0,6	1,0	25	38,78	0,01764	— 0,00056
0,01820 g	0,0	1,0	25	38,70	0,01761	— 0,00050
0,01820 g	0,6	1,0	20	38,75	0,01763	— 0,00057

Angewandtes Be als $Be(NO_3)_2$	KJO_3 in g	KJ in g	Zeit in Min.	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n-$Na_2S_2O_3$	Gefundenes Be g	Differenz in g
0,02540 g	0,6	1,0	25	54,60	0,02484	— 0,00056
0,01270 g	0,6	1,0	20	27,28	0,01241	— 0,00029
0,01900 g	0,6	1,0	20	40,85	0,01859	— 0,00041
0,02540 g	0,6	1,0	30	54,65	0,02487	— 0,00053
0,01270 g	0,6	1,0	25	27,20	0,01237	— 0,00033

Angewandtes Be als $BeCl_2$	KJO_3 in g	KJ in g	Zeit in Min.	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n-$Na_2S_2O_3$	Gefundenes Be g	Differenz in g
0,0262 g	0,6	1,0	25	56,50	0,02571	— 0,00049
0,0131 g	0,6	1,0	20	28,15	0,01281	— 0,00029
0,0196 g	0,6	1,0	25	42,40	0,01929	— 0,00031
0,0131 g	0,6	1,0	25	28,10	0,01278	— 0,00032
0,0393 g	0,6	1,0	30	84,60	0,03849	— 0,00081

Reihe II.

Angewandtes Be als $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$	KJO_3 in g	KJ in g	Zeit in Min.	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n-$Na_2S_2O_3$	Gefundenes Be g	Differenz in g
0,01820 g	0,75	1,0	20	39,53	0,01798	— 0,00022
0,02730 g	0,75	1,0	25	59,30	0,02698	— 0,00032
0,00910 g	0,60	1,0	20	19,69	0,00896	— 0,00045
0,02730 g	0,75	2,0	30	59,00	0,02685	— 0,00014
0,03640 g	0,90	3,0	30	79,02	0,03595	— 0,00045
0,01820 g	0,75	1,0	25	39,55	0,01800	— 0,00020

Angewandtes Be als $BeCl_2$	KJO_3 in g	KJ in g	Zeit in Min	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n-$Na_2S_2O_3$	Gefundenes Be g	Differenz in g
0,0262 g	0,6	1,0	30	57,10	0,02598	— 0,00022
0,0262 g	0,6	1,0	25	57,10	0,02598	— 0,00022
0,0393 g	0,6	1,0	25	85,00	0,03867	— 0,00063
0,0393 g	0,6	1,0	25	84,80	0,03822	— 0,00100
0,0262 g	0,6	1,0	25	57,05	0,02596	— 0,00024
0,0131 g	0,6	1,0	20	28,48	0,01296	— 0,00014

Angewandtes Be als $Be(NO_3)_2$	KJO_3 in g	KJ in g	Zeit in Min.	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n-$Na_2S_2O_3$	Gefundenes Be g	Differenz in g
0,0254 g	0,6	1,0	30	55,10	0,02507	— 0,00033
0,0127 g	0,6	1,0	25	27,52	0,01252	— 0,00018
0,0254 g	0,6	1,0	25	55,00	0,02502	— 0,00038
0,0381 g	0,6	1,0	25	82,06	0,03734	— 0,00076
0,0254 g	0,6	1,0	25	55,05	0,02505	— 0,00035
0,0190 g	0,6	1,0	20	41,15	0,01872	— 0,00028

Zur jodometrischen Bestimmung normaler Berylliumsalze kommt nach vorstehenden Versuchen folgende Methode in Betracht:

Man bringt etwa 25 ccm einer ungefähr $^1/_{10}$-n-Lösung des zu analysierenden normalen Berylliumsalzes in den Destillationskolben und fügt ein Gemisch von 10—20 ccm einer Lösung von Kaliumjodat (30 g im Liter), 1 g Kaliumjodid und zweckmässig einige durchlochte Glasperlen hinzu; hierauf leitet man Wasserstoff durch den Apparat, erhitzt ungefähr 20 Minuten oder so lange, bis die Flüssigkeit im Destillationskolben fast farblos ist, und fängt das frei gemachte Jod in der Vorlage auf, die mit einer Lösung von ca. 3 g Kaliumjodid in Wasser beschickt ist und mit Wasser und Eis gekühlt wird. Man titriert das Jod in der Vorlage und im Destillationskolben.

1 ccm $^1/_{10}$-n-$Na_2S_2O_3$-Lösung $\begin{cases} 0{,}000455 \text{ g Be} \\ 0{,}005258 \text{ g } BeSO_4 \\ 0{,}008861 \text{ g } BeSO_4 \cdot 4\,H_2O \\ 0{,}004000 \text{ g } BeCl_2 \\ 0{,}006656 \text{ g } Be(NO_3)_2 \end{cases}$

B. Azidimetrische Bestimmung.

Wie schon erwähnt, reagieren die Lösungen der normalen Berylliumsalze infolge von Hydrolyse sauer. Die durch Hydrolyse entstandene Säure kann glatt azidimetrisch bestimmt werden, wodurch auch der Berylliumgehalt festgestellt werden kann.

Die zu bestimmende Lösung wird auf ca. 100 ccm verdünnt, zweckmässig schwach erwärmt und mit Lauge (Phenolphthalein als Indikator) bis zur bleibenden Rötung titriert. Die Resultate sind befriedigend. Es ist notwendig, wie bei der Titration von Aluminiumsulfat, das Berylliumsulfat mittels überschüssigen Chlorbaryums zuerst in das Chlorid überzuführen. Die Methode ist nur anwendbar, wenn reine Salze vorliegen. Die Resultate sind in den Reihen der Tabelle I enthalten.

Viel häufiger kommt man jedoch in die Lage, den Berylliumgehalt von Lösungen zu bestimmen, die überschüssige Säure enthalten. In solchen Fällen verfährt man in der Weise, dass man die saure Lösung mit kohlensäurefreier, konzentrierter Natronlauge tropfenweise versetzt, bis das zuerst ausgeschiedene Berylliumhydroxyd eben wieder als Beryllat in Lösung gegangen ist, die alkalische Lösung auf ein

bestimmtes Volumen bringt und aliquote Teile einesteils mit Phenolphthalein, andernteils mit Methylorange als Indikator mit Säure titriert. Die Differenz beider Titrationen gibt die dem Berylliumhydroxyd entsprechende Säuremenge an. Diese Bestimmungsmethode ist natürlich auch anwendbar, wenn gleich von vorneherein alkalische Berylliumsalzlösungen vorliegen. Bei der Ausführung ist zu beachten, dass die zu bestimmende Lösung nicht über 0,1% BeO enthält, da sonst der bei der ersten Titration entstehende Niederschlag zu dick wird.

Zur Prüfung der azidimetrischen Bestimmungsmethoden wurden Lösungen von reinen Berylliumsalzen verwendet, deren Berylliumgehalt durch sorgfältig ausgeführte gewichtsanalytische Bestimmungen ermittelt wurde.

Zur Titration von Lösungen reiner Normalsalze ist nichts zu erwähnen. Man titriert in verdünnter, schwach angewärmter (30—40°) wässeriger Lösung mit Phenolphthalein als Indikator bis zur bleibenden Rötung; gegen Ende verläuft die Hydrolyse langsamer, weshalb die Beständigkeit der Rotfärbung längere Zeit zu beobachten ist.

Reihe I.

Titration von normalen Berylliumsalzen.

Angewandtes Be als $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n-KOH	Gefundenes Be g	Differenz in g
0,01820 g	39,70	0,01806	— 0,00014
0,01820 g	39,65	0,01804	— 0,00016
0,03640 g	79,20	0,03604	— 0,00036
0,02730 g	59,40	0,02703	— 0,00027

Angewandtes Be als $BeCl_2$	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n-KOH	Gefundenes Be g	Differenz in g
0,02620 g	57,20	0,02603	— 0,00017
0,03930 g	85,24	0,03878	— 0,00052
0,05240 g	113,96	0,05185	— 0,00055
0,03930 g	85,32	0,03882	— 0,00048

Angewandtes Be als $Be(NO_3)_2$	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$-n-KOH	Gefundenes Be g	Differenz in g
0,02540 g	55,18	0,02510	— 0,00030
0,02540 g	55,26	0,02514	— 0,00026
0,05080 g	110,50	0,05028	— 0,00052
0,05080 g	110,54	0,05030	— 0,00050

Bei der Titration der sauren Berylliumsalzlösungen wurden diese, wie oben erwähnt, mit Natronlauge übersättigt, auf 110 bzw. 250 ccm aufgefüllt, und hiervon je 50 bzw. 100 ccm mit $^n/_2$-Salzsäure einesteils mit Phenophthalein, andernteils mit Methylorange als Indikator titriert. Der Umschlag ist in verdünnten Lösungen scharf; nur muss man bei der zweiten Titration mit Methylorange als Indikator der Säure längere Zeit zur Einwirkung lassen. Beleganalysen in den Tabellen der Reihe II.

Reihe II.

Titration von Berylliumsalzen in sauren Lösungen.

Angewandtes Be als $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$	Verbrauchte ccm n/2-HCl	Gefundenes Be g	Differenz in g
0,03640 g	15,80	0,03594	— 0,00046
0,03640 g	15,80	0,03594	— 0,00046
0,07280 g	31,72	0,07316	— 0,00064
0,07280 g	31,66	0,07203	— 0,00077
0,10920 g	47,55	0,10820	— 0,00100
0,07280 g	31,68	0,07207	— 0,00073

Angewandtes Be als $BeCl_2$	Verbrauchte ccm n/2-HCl	Gefundenes Be g	Differenz in g
0,03930 g	17,02	0,03872	— 0,00058
0,07860 g	34,10	0,07758	— 0,00102
0,07860 g	34,18	0,07776	— 0,00084
0,11790 g	51,34	0,11680	— 0,00110
0,11790 g	51,30	0,11670	— 0,00120
0,05895 g	25,70	0,05847	— 0,00048

Angewandtes Be als $Be(NO_3)_2$	Verbrauchte ccm n/2-n HCl	Gefundenes Be g	Differenz in g
0,05080 g	22,10	0,05027	— 0,00053
0,10160 g	44 25	0,10060	— 0,00100
0,10160 g	44,25	0,10060	— 0,00100
0,07620 g	33,15	0,07537	— 0,00083
0,05080 g	33,21	0,07555	— 0,00075
0,05080 g	22,15	0,05039	— 0,00041

Durch Verwendung schwächerer Säuren beim Titrieren kann die Genauigkeit der Methode noch gesteigert werden.

Ueber die titrimetrische Bestimmung von Berylliumsalzen ist bis jetzt in der chemischen Literatur nichts zu finden, was im Gegensatz zu einer Notiz in Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, Band II, Abteilung 2, Seite 525 steht.

C. Berylliumtitration mittels Arsensäure.

Die Arsensäure bildet mit der Mehrzahl der Metallionen unlösliche oder schwer lösliche Salze, die durch Fällung der entsprechenden Metallösungen mit Alkaliarseniat leicht zu erhalten sind. Diese Tatsache veranlasste J. Valentin (Dissertation Königsberg 1912) die Arsensäure zu titrimetrischen Metallbestimmungen zu verwenden.

Die titrimetrische Bestimmung des Arseniations war bisher viel zu kompliziert, um praktisch in Frage kommen zu können. Nach Younger (Chem. Zentralblatt 1900, II, 820) bzw. Gooch und Morris (Chem. Zentralblatt 1890, I, 813) wurde die Arsensäure mit Jodwasserstoff bzw. mit schwefelsaurer Jodkaliumlösung in der Siedehitze zu arseniger Säure reduziert und letztere nach der Neutralisation mit Mononatriumkarbonat durch $^n/_{10}$-Jodlösung in bekannter Weise titriert. Bei dieser Versuchsanordnung ist eine völlige Verflüchtigung des entbundenen Jods erforderlich, entsprechend folgendem Reaktionsprozess:

$$As_2O_5 + 4\,HJ \rightleftharpoons As_2O_3 + 2\,J_2 + 2\,H_2O$$

Werden die letzten Spuren von Jod mit schwefliger Säure fortgenommen und ein Ueberschuss an letzterer fortgekocht, so erhält man exakte Werte.

Viel einfacher gestaltet sich die Bestimmung der Arsensäure nach Rupp und Mieleck (Dissertation des letzteren, Marburg 1906) auf Grund folgender Ueberlegungen:

Das reversible Reaktionssystem

$$As_2O_3 \underset{4\,HJ}{\overset{4\,J}{\rightleftharpoons}} As_2O_5$$

führt in zusatzfreier Lösung zu einem Gleichgewichte, ist also analytisch unbrauchbar. Bei Minimalkonzentration der Wasserstoffionen verläuft der Prozess quantitativ von links nach rechts, bei Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration von rechts nach links. Dieser letztere Umstand führte zu folgender Vereinfachung: die Arsensäure bzw. Arseniatlösung wird mit Jodkalium und mindestens 10% HCl versetzt; nach ca. 15 Minuten langem Stehenlassen unter Abhaltung des Lichtes wird die Aequivalentmenge entbundenen Jods direkt mit $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung titriert.

Zur titrimetrischen Metallbestimmung mittels Arsensäure wurde in folgender Weise verfahren: das Metallion wurde mit einem Ueberschuss von einer Alkaliarseniatlösung bekannten Titers gefällt und in einem aliquoten Filtratteile unverbrauchtes Alkaliarseniat zurückgemessen.

Die Arsenbestimmung erfolgte im Sinne der Gleichungen:

$$AsO_4''' + 2\,HJ = AsO_3''' + J_2 + H_2O$$
$$J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$$

Die zirka $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung wurde mit $^n/_{10}$-$KMnO_4$-Lösung eingestellt. Als Arseniatfällungsreagenz diente in allen Fällen Marquersches Salz (KH_2AsO_4). Dasselbe wurde nicht als Normallösung, sondern

als empirische Massflüssigkeit in einer Konzentration von 1 : 100 verwendet.

Zur Ermittlung des As_2O_5-Gehaltes bzw. Thiosulfatwertes wurden 10 ccm der Arseniatlösung in eine Glasstöpselflasche pipettiert, mit ca 2 g Jodkalium, 20 ccm 25%iger HCl und ca. 20 ccm Wasser versetzt. Nach 15 Minuten erfolgte die Titration des ausgeschiedenen Jodes mit $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung. Die Anwendung eines Indikators ist in Anbetracht der Farblosigkeit der resultierenden Lösungen überflüssig und nicht empfehlenswert, da die Jodstärkereaktion in dem stark säurehaltigen Gemisch an Empfindlichkeit leidet.

In gleicher Weise wurde die Arseniatrest-Titration in aliquoten Teilen der Fällungsfiltrate ausgeführt. Es wurden stets die ersten durchlaufenden Tropfen verworfen, um die Konzentrationsänderungen infolge der Adsorption durch das Filtrierpapier zu umgehen (Ostwald, Analytische Chemie, 1901, 23).

Es war nun zu untersuchen, ob sich das von Valentin angegebene Titrationsverfahren auch zur Bestimmung des Be''-ions verwenden lässt. Die Fällung der Berylliumsalze mit AsO_4''' verläuft infolge der erheblichen hydrolytischen Dissoziation, die die Berylliumsalze erleiden, ziemlich kompliziert; man erhält nicht die den verwendeten Alkaliarseniaten entsprechenden Berylliumarseniate, weil diese sofort nach ihrem Entstehen hydrolysiert werden. Die stöchiometrischen Verhältnisse bei der Fällung der Berylliumarseniate werden durch diesen Umstand verschleiert — Bleyer und Müller (Zeitschrift für anorganische Chemie **75**, 285), welche die Berylliumarseniate in neuester Zeit untersucht haben, beschreiben auch ein basisches Triberylliumarseniat $Be_4As_2O_8(OH)_2$, das sie durch Wechselwirkung zwischen Trialkaliarseniaten + Berylliumsalz erhielten. Dieses Salz, das schwer löslich ist, wurde für die vorliegende Untersuchung gewählt, um die vorhandenen Berylliumionen stöchiometrisch in Berylliumarseniat überzuführen. Um es unter den Umständen immer zu erhalten, auch mit KH_2AsO_4, war der Zusatz von Natriumacetat notwendig, das in dem Masse, als sich das Gleichgewicht in der Richtung des zu bildenden basischen Triberylliumarseniats unter Verbrauch von $(OH)'$ verschiebt, die nötigen $(OH)'$ liefert. Es zeigt sich auch, dass unter den eingehaltenen Bedingungen das Be'' durch KH_2AsO_4 immer als $Be_4As_2O_8(OH)_2$ gefällt wird, wodurch auch die Existenz dieses von Bleyer und Müller beschriebenen Salzes als chemisches Individuum erwiesen ist.

Als Analysenmaterial diente eine Lösung von Berylliumsulfat ($BeSO_4$, $4\,H_2O$), welche 0,258 g Beryllium in 100 ccm enthielt.

Der Gehalt des Salzes an Beryllium war durch mehrere Versuche genau bestimmt worden. (Aliquote Teile des Salzes wurden vorsichtig im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht und in BeO übergeführt.) Zur Ermittelung günstiger Versuchsbedingungen wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Es wurden in einem Messkolben 50 ccm KH_2AsO_4-Lösung mit 10—20 ccm 20%iger Natriumacetatlösung versetzt, wechselnde Mengen Beryllium-Salzlösung hinzugefügt

und der Kolben bis zur Marke aufgefüllt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, die ersten Tropfen des Filtrates verworfen und in einem aliquoten Teil das noch vorhandene Arseniat in vorher beschriebener Weise bestimmt. Um die Reduktion des Arseniates in dieser verdünnten Lösung zu beschleunigen, ist es jedoch zweckmässig, konzentrierte HCl zu verwenden. Die Resultate, welche man auf diese Weise erhielt, waren nicht gut, wohl aus dem Grunde, weil das Natriumacetat in kalter, wässeriger Lösung zu wenig hydrolysiert ist, um die zur Bildung des gewünschten basischen Berylliumsalzes nötigen $(OH)'$-Mengen zu liefern.

Viel besser gestalten sich die Versuche nach folgender Methode: Es wurden 50 ccm KH_2AsO_4-Lösung mit 10—20 ccm 20%iger Natriumacetatlösung versetzt, 10 ccm Berylliumsalzlösung hinzugefügt und einige Minuten lang gekocht. Die Gesamtmenge wurde dann in einen Messkolben gebracht, bis zur Marke aufgefüllt und in gewöhnlicher Weise filtriert. In einem aliquoten Teil des Filtrates wurde analog den früheren Versuchen das Arseniat bestimmt. Die Umsetzung erfolgte auf folgende Weise:

$$4\ Be^{\cdot\cdot} + 2\ AsO_4''' + 2\ (OH)' = Be_3As_2O_8Be(OH)_2$$

Hieraus geht folgende Berechnung hervor:

$$4\ Be^{\cdot\cdot} = 2\ AsO_4''' = 4\ J = 4\ Na_2S_2O_3$$
$$1\ Be^{\cdot\cdot} = {}^1/_2\ AsO_4''' = 1\ J = 1\ Na_2S_2O_3$$
$$0{,}00091\ Be = 1\ ccm\ Na_2S_2O_3\text{-}{}^n/_{10}.$$

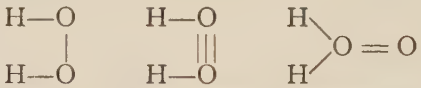
Das Ergebnis der Versuche war folgendes:

Bezeichnung des Be-Salzes	Angewandte Menge Be	Zusatz an Natriumacetat ccm	An Be gebundene ccm $n/_{10}$-Thiosulfat	Gefundene Be-Menge	Berechnet %
$BeSO_4 \cdot 4\ H_2O$	0,0129	10	14,30	0,0130	100,8
„	0,0129	10	14,30	0,0130	100,8
„	0,01925	20	21,35	0,0195	100,7
„	0,0258	20	28,60	0,0260	100,8
„	0,0129	10	14,15	0,01287	99,82
„	0,0129	10	14,15	0,01287	99,82
„	0,0129	10	14,20	0,01292	100,1
„	0,0129	20	14,18	0,01290	100,0
„	0,0129	20	14,15	0,01287	99,82
„	0,0258	20	28,30	0,02574	99,82

Aus den Ergebnissen der angeführten Versuche geht hervor, dass auf diesem Wege die Berylliumsalzlösungen titrierbar sind. Doch sollen sie möglichst wenig überschüssige Säure enthalten.

III. Ueber Berylliumperoxydat (Peroxyd).[1]

In neuerer Zeit haben sich zahlreiche Autoren mit der Untersuchung der Metallperoxyde beschäftigt. Die Mehrzahl der untersuchten Metallperoxyde wurde durch Reaktionen in wässerigen Lösungen, meist durch Wechselwirkung zwischen Metallhydroxyden oder Metallsalzen mit Wasserstoffsuperoxydlösungen oder mit Wasserstoffsuperoxyd abspaltenden Lösungen von Salzen der Peroxysäuren hergestellt. Diese Reaktionen führen kaum zu einheitlichen Substanzen, da die Endprodukte zumeist unverändertes Hydroxyd neben mechanisch gebundenem Wasser enthalten. Die zahlreichen, auf diesem Wege hergestellten Peroxyde haben erst vor kurzem E. Ebler und R. L. Krause[2]) in dankenswerter Weise in einer erschöpfenden Uebersicht über die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiete mit Literaturangaben aufgezählt. Diese beiden Autoren (loc. cit.) haben auch ein Verfahren aufgefunden, mit dessen Hilfe die Darstellung einheitlicher Peroxyde durch Einwirkung von wasserfreien ätherischen H_2O_2-Lösungen auf Metallalküle vom Typus des Zinkäthyls oder auf Metallamide gelingt. Die Tatsache der Existenz von »echten Salzen des H_2O_2« erbrachte für die beiden Autoren auch die Notwendigkeit, eine neue Nomenklatur vorzuschlagen, nach der nach dem Vorgange von Bredig und von Antropoff[3]) nur die Anlagerungsverbindungen des Wasserstoffsuperoxyds als »Peroxydate« in Analogie mit den Bezeichnungen Hydrat, Ammoniakat u. s. w. und die »echten Salze des Wasserstoffsuperoxyds« zum deutlichen Ausdruck ihres Salzcharakters als »Peroxyte« bezeichnet werden sollen. Dieser Vorschlag würde scharf die Peroxydate und Peroxyte, die nach Pellini[4]) durch Wasser und verdünnte Säuren vollständig unter Wasserstoffsuperoxydabspaltung zersetzt werden, die bekannten Wasserstoffsuperoxydreaktionen geben und für deren Konstitution nach Ebler und Krause (loc. cit.), J. W. Brühl[5]) und Kingzett[6]) die drei gleichberechtigten Formelbilder



in Betracht kommen, von den unter Umständen isomeren Superoxyden (mit höherwertigem Metall) trennen.

Hartley[7]) schloss aus der Untersuchung des Funkenspektrums des Be, dass dasselbe mit den Spektren des Ca, Sr, Ba grosse Aehnlichkeit besitzt; ferner gibt die Elektroaffinitätsreihe Ba, Sr, Ca, Mg, Be, Zn, Cd, Hg dem Be den Platz zwischen Mg und Zn. Auch

[1]) Siehe auch B. Bleyer, Habilitationsschrift, München 1913, S. 45 u. ff.
[2]) Zeitschr. anorg. Chem. **71**, 150; R. L. Krause: Dissert. Heidelberg 1910.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 588.
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 178.
[5]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **28**, 2847.
[6]) Chem. News **64**, 41, 189.
[7]) Chem. Soc. Journ. Trans. 1883.

weist die Fähigkeit des Be, aus sauren Lösungen Wasserstoff zu entwickeln, auf eine Lösungstension des Metalles hin, die, wenn auch noch nicht elektromotorisch gemessen, grösser ist als beim Zn und kleiner als beim Mg; auch das Verhalten des Be-Metalles und des Be-Hydroxydes gegen Alkalien, die Neigung des Be zur Komplexbildung, zeigen manche Aehnlichkeiten mit dem Verhalten des Zn. Da nun Ba, Sr, Ca, Mg und Zn Peroxyte bzw. Peroxydate bilden, so war auch von Be zu erwarten, dass es zur Bildung ähnlicher Verbindungen befähigt ist.

Die in der chemischen Literatur angegebenen Methoden, nach denen Verbindungen des Wasserstoffsuperoxydes hergestellt werden können, sind sehr mannigfaltig, ferner sind in der Patentliteratur zahlreiche Verfahren angegeben, die zumeist die Darstellung von technisch und medizinisch verwendeten Peroxyten und Peroxydaten bezwecken. Gemäss dem allgemeinen chemischen Verhalten des Be konnte nur eine beschränkte Anzahl von Gewinnungsmethoden für Be-Peroxydat in Betracht kommen. Es wurde versucht, zu dem Be-Peroxydat zu gelangen:

1. aus Be-Salzen, NaOH und H_2O_2,
2. aus Be-Hydroxyd und H_2O_2,
3. auf elektrolytischem Wege durch kathodische Abscheidung des Be bei Gegenwart von H_2O_2,
4. aus Be-Salzen und H_2O_2 und Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumsalzen,
5. aus Be-Salzen und Natriumsuperoxyd; ferner wurde
6. die Herstellung von wasserfreiem Be-Peroxyt (Be-Salz der Wasserstoffperoxydsäure) durch Wechselwirkung von $BeCl_2$ und H_2O_2 in absolut ätherischer Lösung versucht und schliesslich
7. in besonderen Versuchsreihen die Verteilung von H_2O_2 zwischen Be-Hydroxyd und Wasser studiert, um daraus einen Schluss auf die Natur der hergestellten Be-Peroxydate (Adsorptionsgebilde oder feste Lösungen oder chemische Verbindungen) ziehen zu können.

Im Anhang daran wurden noch Versuche über sogenanntes Be-Perborat angestellt.

1. Be-Peroxydat aus Be-Salzen, NaOH und H_2O_2.

Ruff und Geisel (Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3683) geben eine Darstellungsmethode für sogenanntes Magnesiumsuperoxyd an, nach der sie eine auf 0 Grad abgekühlte Lösung von Magnesiumsulfat in kohlensäurefreiem Wasser mit der auf MgO_2 berechneten Menge 30% igem H_2O_2 und kohlensäurefreier Natronlauge zusammenbrachten.

Entsprechend der Gleichung:

$$BeSO_4 \cdot 4\,H_2O + 2\,NaOH + H_2O_2 + x\ aqu. = Na_2SO_4 + Be(OH)_2 \cdot H_2O_2 + x\ aqu.$$

wurden 4,43 g $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ in 200 ccm eiskaltem ausgekochtem Wasser gelöst und 2,8 g Perhydrol und 25 ccm eiskalte kohlensäure-

freie 2/n-Natronlauge (= 2 g NaOH) hinzugegeben. Der entstandene schleimige Niederschlag wurde rasch abgesaugt und mit eisgekühltem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen. Um das Verhältnis BeO : Peroxydsauerstoff festzustellen, wurde der noch feuchte Niederschlag in viel kalter, sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Kaliumpermanganat titriert unter der Annahme, dass Permanganat in schwefelsaurer Lösung mit einem »Peroxydat« nach der Gleichung:

$$2\ KMnO_4 + 4\ H_2SO_4 + 5\ O\ (\text{Peroxydatsauerstoff}) = 2\ KHSO_4 + 2\ MnSO_4 + 3\ H_2O + 5O_2$$

reagiert, demnach 1 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ = 0,0008 g Peroxydatsauerstoff entspricht. Der Be-Gehalt konnte nicht durch einfaches Glühen der Substanz wegen des infolge heftiger Zersetzung erfolgenden Zerstäubens ermittelt werden; das Be wurde aus der schwefelsauren Lösung durch Ammoniak gefällt und als Berylliumoxyd gewogen. Bei den späteren Versuchen wurde das Beryllium ausschliesslich acidimetrisch (siehe Seite 16) bestimmt.

Nimmt man bei den Versuchen nur die einfache Menge des berechneten Wasserstoffperoxyds, so stellt sich ein Gleichgewicht ein, das ungünstig ist für die Bildung von Be-Peroxydat, das sich aber günstiger gestalten lässt durch Anwendung von überschüssigem, konzentriertem H_2O_2, weshalb auch die Versuche mit der ein-, zwei-, drei-, vier-, fünf- und sechsfachen Menge des berechneten H_2O_2 angestellt wurden.

Die Methode liefert nur wenig befriedigende Resultate, weshalb die Versuche nicht weiter ausgedehnt wurden.

Die Analysen zeigten folgendes Ergebnis:

1. Bei der Anwendung der einfachen Menge H_2O_2: Gefunden: 0,1228 g BeO; 1,43 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,0143 Atom Peroxydatsauerstoff oder 0,91 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.
2. Bei der Anwendung der doppelten Menge H_2O_2: Gefunden: 0,1144 g BeO; 4,64 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,045 At. Peroxydatsauerstoff oder 2,93 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.
3. Bei der Anwendung der dreifachen Menge H_2O_2: Gefunden: 0,1343 g BeO; 3,98 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,038 At. Peroxydatsauerstoff oder 2,42 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.
4. Bei der Anwendung der vierfachen Menge H_2O_2: Gefunden: 0,1740 g BeO; 6,17 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,0483 At. Peroxydatsauerstoff oder 3,07 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.
5. Bei der Anwendung der fünffachen Menge H_2O_2: Gefunden: 0,1329 g BeO; 6,12 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,0578 At. Peroxydatsauerstoff oder 3,68 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.

6. Bei der Anwendung der sechsfachen Menge H_2O_2: Gefunden: 0,0947 g BeO; 4,02 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,0539 At. Peroxydatsauerstoff oder 3,44 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.

Eine weitere Steigerung des Peroxydatsauerstoffgehaltes durch Anwendung noch grösserer Mengen H_2O_2 liess sich nicht ermöglichen. Die Versuche sollten in erster Linie darüber orientieren, ob überhaupt die Bildung von Berylliumwasserstoffperoxydverbindungen möglich ist.

2. Be-Peroxydat aus Be-Hydroxyd und H_2O_2.

De Forcrand (Ann. Chim. Phys. [7] 27, 55) stellte aus Zinkhydroxyd und Wasserstoffperoxyd Zinkperoxydate her. Nach dem Vorgang dieses Autors wurde nach der Formel

$$Be(OH)_2 + H_2O_2 = Be(OH)_2 \cdot H_2O_2$$

frisch gefälltes reines Berylliumhydrat mit etwas Wasser und mit überschüssigem 30 %igen Wasserstoffperoxyd (ein-, zwei-, dreifache Menge) zusammengebracht und das Gemisch unter häufigem Umschütteln und gleichzeitiger Kühlung gegen Kohlensäure geschützt ein bis drei Tage lang stehen gelassen. Die gelatinöse Masse wurde schliesslich abgesaugt, mit eiskaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und analysiert. Eine weitere Steigerung des Peroxydatsauerstoffgehaltes durch grösseren Ueberschuss an Wasserstoffperoxyd oder längeres Einwirkenlassen liess sich anscheinend nicht erreichen. Von den Analysen der auf verschiedene Arten modifizierten Versuche seien folgende Beispiele angegeben:

1. Nach 24 stündiger Einwirkung: Gefunden: 0,1879 g BeO; 14,58 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,0962 At. Peroxydatsauerstoff oder 6,21 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.
2. Nach zweimal 24 stündiger Einwirkung: Gefunden: 0,3011 g BeO; 23,97 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,0999 At. Peroxydatsauerstoff oder 6,37 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.
3. Nach dreimal 24 stündiger Einwirkung: Gefunden: 0,1628 g BeO; 19,06 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,147 At. Peroxydatsauerstoff oder 9,58 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.

3. Darstellung von Berylliumperoxydat auf elektrolytischem Wege.

Hinz berichtet über die Darstellung von Magnesiumperoxyd auf elektrolytischem Wege durch kathodische Abscheidung von Magnesium bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd (D. R. P. 151 129 v. Jahre 1902 und Zentr.-Bl. [1904] I 1305). In ähnlicher Versuchsanordnung wurde Berylliumperoxydat hergestellt, indem der Anodenraum mit einer

wässerigen Berylliumchloridlösung, die im Liter etwa 200 g Berylliumchlorid gelöst enthielt, beschickt wurde, während sich im Kathodenraum Wasserstoffperoxyd und ungefähr die gleiche Menge neutrales Berylliumchlorid wie im Anodenraum als Elektrolyten befanden. Als Diaphragma diente eine poröse Tonwand. Die Kathode bestand aus Platin, die Anode aus Kohle; die Klemmspannung betrug 10 Volt, die Stromstärke war entsprechend. Die während der Elektrolyse auftretende starke Wärmeentwicklung wurde durch intensive Eiskühlung unschädlich gemacht und die im Kathodenraum entstehende freie Säure durch Berylliumhydrat neutralisiert. An der Kathode begann sofort eine reichliche Abscheidung von Berylliumperoxydat, das sich nach einiger Zeit von selbst ablöste. Es wurde abfiltriert, mit eiskaltem Wasser und Alkohol gewaschen und analysiert. Die zerstörende Einwirkung des Wassers auf das gebildete Berylliumperoxydat konnte durch Zusatz von Alkohol zu dem Elektrolyten erheblich vermindert werden und schliesslich wurden die besten Resultate erhalten, wenn die mit neugebildetem Berylliumperoxydat bedeckte Kathode jeweils herausgenommen und in Alkohol abgestreift wurde.

Nahm man bei konstanter Klemmenspannung (10 Volt) eine grosse Platinkathode, so fand keine Abscheidung des Peroxydates statt, während bei sonst gleichen Bedingungen mit kleiner Platinelektrode sofort eine reichliche Abscheidung begann. Es liess sich ferner feststellen, dass für die Abscheidung möglichst grosse Konzentration der Metall- und Hydroxylionen und möglichst kleine Konzentrationen der Wasserstoffionen am günstigsten ist.

Der Vorgang bei der elektrolytischen Darstellung von Berylliumperoxydat ist wahrscheinlich analog dem Vorgange bei der Darstellung der verwandten Magnesiumperoxydate. Das Beryllium scheidet sich an der Kathode ab und verbindet sich in statu nascendi mit dem H_2O_2, vermutlich nach folgender Gleichung:

$$Be + H_2O_2 + 2\,H_2O = Be(OH)_2 \cdot H_2O_2 + H_2.$$

Nach den Untersuchungen von Engler und Weissberg (Kritische Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation 1904, 106) sind die bei der Autoxydation auftretenden Erscheinungen dahin zu erklären, dass der autoxydable Körper sich nicht mit einzelnen 0-Atomen, sondern mit halb aufgeschlossenen Molekülen-0-0- zu Peroxyt- bzw. Peroxydatverbindungen vom Typus des Wasserstoffperoxyds vereinigt, die den aktivierten Sauerstoff in leicht abspaltbarer Form enthalten. Die Stabilität der »Peroxyde« hängt ferner zusammen mit der Elektropositivität der Elemente, weshalb auch auf diesem elektrolytischen Wege nur Berylliumperoxydate zu erwarten waren, die verhältnismässig einen geringen Gehalt an Peroxydatsauerstoff enthalten.

Aus der grossen Anzahl der Versuche seien folgende Analysenresultate angeführt:

1. Gefunden: 0,2831 g BeO; 18,16 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,0805 At. Peroxydatsauerstoff oder 5,12% Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.

2. Gefunden: 0,1224 g BeO; 8,87 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,0890 At. Peroxydatsauerstoff oder 5,8 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.
3. Gefunden: 0,2060 g BeO; 12,71 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,078 At. Peroxydatsauerstoff oder 4,97 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.
4. Gefunden: 0,1932 g BeO; 12,14 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,0788 At. Peroxydatsauerstoff oder 5,02 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.
5. Zusatz von Alkohol zum Elektrolyten: Gefunden: 0,2565 g BeO; 27,80 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,140 At. Peroxydatsauerstoff oder 8,92 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.
6. Zusatz von Alkohol zum Elektrolyten: Kathode mit neugebildetem Berylliumperoxydat in Alkohol abgestreift. Gefunden: 0,064 g BeO; 11,4 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,213 At. Peroxydatsauerstoff oder 13,79 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.
7. Ebenso wie bei 6. Gefunden: 0,0407 g BeO; 8,00 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,247 At. Peroxydatsauerstoff oder 15,72 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.

4. Berylliumperoxydat aus Berylliumsalzen, Wasserstoffperoxyd und Ammoniak.

Bei den ersten Versuchen, die mit Berylliumsalzen, Wasserstoffperoxyd und Natronlauge ausgeführt wurden, erhielt man unbefriedigende Resultate. Die gleichen Versuche wurden wiederholt, statt Natronlauge jedoch Ammoniak genommen; die dabei auftretende Wärmeentwickelung wurde durch Zusatz von Alkohol und gleichzeitige Eiskühlung gemildert. Der entstandene körnige Niederschlag wurde mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und analysiert. Statt der berechneten einfachen Menge Wasserstoffperoxyd wurde wieder ein Mehrfaches an Wasserstoffperoxyd angewendet. Die Analysen, die gut übereinstimmten, ergaben einen Körper, der verhältnismässig reich an Peroxydatsauerstoff ist und zeigten folgendes Resultat:

1. Gefunden: 0,1461 g BeO; 22,28 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,20 At. Peroxydatsauerstoff oder 12,74 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.
2. Gefunden: 0,073 g BeO; 11,14 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,20 At. Peroxydatsauerstoff oder 12,74 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.
3. Gefunden: 0,0599 g BeO; 11,64 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,24 At. Peroxydatsauerstoff oder 15,3 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.

5. Berylliumperoxydat aus Berylliumsalzen und Natriumsuperoxyd.

Krause (D.R.P. 179781) gibt ein Verfahren zur Darstellung von Magnesiumsuperoxyd mittelst Natriumsuperoxyd an, das darin besteht, dass in Eis gekühlte Magnesiumchloridlösung allmählich ein Gemisch von trockenem Natriumsuperoxyd und Ammoniumchlorid eingetragen wird. —

Bei ähnlicher Versuchsanordnung wurde aus Berylliumchlorid, Natriumsuperoxyd und Ammoniumchlorid unter Zugabe von Alkohol und gleichzeitiger Kühlung Produkte erhalten, die zwar Peroxydat enthielten, deren Zusammensetzung jedoch ausserordentlich wechselte, da sie stets unzersetzt gebliebenes Natriumsuperoxyd enthielten. Bei der Zugabe von Natriumsuperoxyd und Ammoniumchlorid zu der Berylliumlösung verlief die Reaktion im Anfang stark exotherm; bei weiterem Zusatz von Natriumsuperoxyd konnte bald keine Wärmeentwickelung mehr beobachtet werden. Bei weiteren Versuchen wurde die erforderliche Menge Na_2O_2 und NH_4Cl zuerst langsam in eiskaltem Wasser gelöst und zu der gekühlten Lösung des Berylliumchlorids in kleinen Anteilen gegeben. Zur Hemmung der Wärmeentwickelung wurde der Mischung Alkohol zugesetzt. Der körnige Niederschlag wurde mit eiskaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und analysiert. Nach dieser Methode bekommt man Produkte, die verhältnismässig grosse Mengen Peroxydatsauerstoff enthalten.

Die Analysen ergaben z. B. folgendes Resultat:

1. Gefunden: 0,0851 g BeO; 34,02 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h. 1 Mol. BeO : 0,52 At. Peroxydatsauerstoff oder 33,15 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.
2. Gefunden: 0,1210 g BeO; 49,53 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$ d. h 1 Mol. 0,516 At. Peroxydatsauerstoff oder 32,89 % Peroxydatsauerstoff berechnet auf wasserfreie Substanz.

Wurde nicht durch sorgfältige Kühlung die starke Reaktionswärme gemildert, so bekam man Produkte, die erheblich weniger Peroxydat enthielten.

Eigenschaften der Berylliumperoxydate.

Die Berylliumperoxydate, die nach den vorherbeschriebenen Reaktionen hergestellt wurden, stellen in frisch gefälltem Zustand gelatinöse, voluminöse Massen dar, die nach dem Trocknen in leichte, amorphe Pulver übergehen. Eine Ausnahme bildet das nach dem elektrolytischen Verfahren hergestellte Peroxydat, das stets schuppenförmige Aggregate bildete, die auch nach dem Trocknen ihre Gestalt behielten.

Um die Beständigkeit der Berylliumperoxydate gegen kaltes Wasser zu studieren, wurden verschiedenwertige Produkte ausgewählt. Die zahlreichen Versuchsreihen ergaben, dass die Peroxydate durch tagelange Berührung mit kaltem Wasser praktisch vollständig hydro-

lysiert werden, wie es auch zu erwarten war. Die Prüfung der Beständigkeit gegen Wasser wurde so durchgeführt, dass das Peroxydat bei konstanter Temperatur mit 500 ccm ausgekochtem kalten Wasser unter häufigem Umschütteln stehen gelassen wurden. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit abfiltriert und mit $^n/_{10}$-$KMnO_4$ titriert; der Rückstand wurde vollständig in die Flasche zurückgebracht, wieder mit 500 ccm Wasser geschüttelt usw.

Am ersten Tage wurden verbraucht 28,1 $^n/_{10}$-$KMnO_4$ (u. 0,4064 g BeO)
„ vierten „ „ „ 4,6 $^n/_{10}$-$KMoO_4$
„ fünften „ „ „ 1,0 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$
„ sechsten „ „ „ 0,4 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$
„ siebenten „ „ „ 0,2 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$
„ neunten „ „ „ 0,0 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_3$

Am neunten Tage enthielt auch der feste Rückstand keine Spur von Peroxydat mehr, da er, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, Permanganatlösung nicht mehr entfärbte. Die Hydrolyse der Berylliumperoxydate war also vollständig.

Die Pseudoradioaktivität des Berylliumperoxydates.

Das Berylliumperoxydat zeigt als Anlagerungsverbindung des Wasserstoffperoxyds, die durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten wird, die Eigenschaft der Pseudoradioaktivität in ziemlich starkem Masse.

Während ein radioaktiver Stoff stets ein bestimmtes chemisches Element von bestimmten chemischen Eigenschaften in bestimmten Mengen ist (siehe Ebler, Zeitschr. angew. Chem. **22**, 1633), das seine ihm zukommende Eigenschaft der Radioaktivität nur dadurch verliert, dass es selbst aufhört zu existieren, gibt es mehrere Stoffe, die, entweder wie sich oxydierende Stoffe die Luft ionisieren oder wie Wasserstoffperoxyd durch dünne Metalle oder schwarzes Papier die photographische Platte beeinflussen. Diese pseudoradioaktiven Stoffe lassen sich aus inaktivem Ausgangsmaterial herstellen und verlieren ihre scheinbare Radioaktivität durch verschiedene Manipulationen, wie z. B. durch Glühen.

Ueber eine andere Erscheinung, die Metallstrahlung, war bis in die neueste Zeit nur wenig bekannt. Unter dieser Strahlung versteht man die von der Oberfläche einiger blanker elektropositiver Metalle (Zink, Natrium) ausgehende, teilweise kräftige, photographische Wirkung. Nach den Untersuchungen von Dombrowsky (Ueber die Einwirkung der verschiedenen Stoffe, insbesondere des Wasserstoffsuperoxyds auf die photographische Platte; Inauguraldissertation Leipzig 1908) und Sem Saeland (Ann. Phys. [4] **26**, 899) beruht diese Metallstrahlung auf der Bildung von Wasserstoffperoxyddämpfen, die nach Russel (Proc. London Royal. Soc. **61**, 424; **63**, 102) noch in einer Verdünnung 1 : 1000000 die photographische Platte schwärzen. Ebler (loc. cit.) und Krause (loc. cit.) haben die Frage der Ent-

stehung der Wasserstoffperoxyddämpfe näher studiert und stellten fest, dass an den blanken Metallflächen infolge Luftsauerstoffoxydation intermediär ein höheres Oxyd entsteht, das dann durch den vorhandenen Wasserdampf hydrolytisch unter Bildung von Wasserstoffperoxyd gespalten wird.

Peroxyte und Peroxydate, die durch Wasser leicht und vollständig hydrolysiert werden, müssen daher besonders pseudoradioaktiv sein.

Ebler und Krause haben dies auch an dem von ihnen hergestellten Zinkperoxyt nachgewiesen, das in seiner Wirksamkeit dem Uran gleichkam. Mit Berylliumperoxydat wurden analoge Versuche angestellt, indem auf zweimal in schwarzes Papier eingewickelte photographische Platten der Schichtseite gegenüber eine zirka $^1/_2$ mm dicke Messingplatte, in die 5 kreisrunde Löcher gestanzt waren, und auf diese (auf einer Unterlage von Seidenpapier) je $^1/_2$ g Berylliumperoxydat gelegt und zwei Tage lang exponiert wurde. Die Versuche wurden mit frisch gefälltem und mit altem Berylliumperoxydat in feuchter und in trockener Umgebung ausgeführt. Es ergab sich, dass die Wirkungsintensität mit zunehmender Feuchtigkeit ansteigt und das Alter der Präparate infolge der schnellen Hydrolyse, die Berylliumperoxydat erleidet, einen wesentlich verminderten Einfluss auf die Wirksamkeit ausübt.

6. Versuche zur Herstellung von wasserfreiem Beryllium-peroxyt durch Wechselwirkung zwischen Berylliumchlorid und Wasserstoffperoxyd in absolut ätherischer Lösung.

Peroxyte, d. h. wahre Salze des Wasserstoffperoxyds sind bis jetzt nur in geringer Zahl hergestellt worden, da ihre Bildungsmöglichkeiten nur sehr beschränkt und die Ausgangsmaterialien hierzu meistens schwer zugänglich sind. Ebler und Krause stellten z. B. Zinkperoxyt aus Zinkäthyl und absolut ätherischer Wasserperoxydlösung her. Ein ähnlicher Weg kann beim Beryllium nicht eingeschlagen werden, da das metallische Beryllium in reinem Zustand und damit das Berylliumäthyl kaum zu erhalten ist. Es wurde deshalb versucht, diese Schwierigkeit dadurch zu umgehen, dass man reines wasserfreies Berylliumchlorid und Wasserstoffperoxyd, beides in wasserfreiem Aether gelöst, aufeinander einwirken liess gemäss der Formel:

$$BeCl_2 + H_2O_2 = BeO_2 + 2\,HCl.$$

Reines, sublimiertes, wasserfreies Berylliumchlorid (zum Teil selbst hergestellt durch Ueberleitung von Chlor über ein glühendes Gemisch von BeO und Zuckerkohle), dessen Zusammensetzung als $BeCl_2$ durch Analyse bestätigt wurde, wurde in absolutem Aether gelöst. Die Lösung wurde filtriert und bei gewöhnlicher Tenperatur oder unter Eiskühlung mit ätherischer Wasserstoffperoxydlösung vermischt. Die ätherische H_2O_2-Lösung wurde bereitet, indem 60 ccm Perhydrol Merck mit 240 ccm Aether geschüttelt und der Aether nach der

Abtrennung der wässerigen Schicht mit wasserfreiem Natriumsulfat einen Tag lang getrocknet wurde. Nach dem Verteilungssatz gehen 4,4 g H_2O_2 in die 240 ccm Aether über, die dann mit wasserfreiem Aether auf 250 ccm aufgefüllt wurden, so dass 25 ccm = 0,44 g H_2O_2 enthielten (siehe Ebler und Krause loc. cit.). Das Verhältnis von $BeCl_2 : H_2O_2$ wurde folgendermassen variiert: 1:1, 1:2, 1:3. In allen Fällen entstand, auch bei gewöhnlicher Temperatur, beim Zusammenmischen der beiden ätherischen Lösungen ein weisser, dichter Niederschlag, der sich beim Abkühlen durch Kältemischung noch vermehrte und zusammenballte. Nach mehreren Stunden, unter andauernder Eiskühlung, wandelt sich das amorphe Fällungsobjekt in wohl ausgebildete, grosse, wasserhelle Kristalle um. Versucht man die nach der Fällung sofort entstehende amorphe Masse zum Zwecke der Analyse zu isolieren, so gelingt dies niemals, da sie sich beim Angleich an die Zimmertemperatur sehr schnell unter Gasentwicklung verflüssigt. Die Kristalle, die sich aus der zuerst entstehenden amorphen Masse nach mehreren Stunden abscheidet, können unter Einhalten verschiedener Versuchsbedingungen (schnellstes Filtrieren und Auswaschen mit eiskaltem Aether) isoliert und verhältnismässig gut gereinigt werden. Diese isolierten Kristalle sind nur bei tiefer Temperatur beständig; werden sie nur kurze Zeit Zimmertemperatur ausgesetzt, so verändert sie sich wie die amorphe Masse sehr rasch.

Die Kristalle lösen sich spielend leicht in eiskaltem Alkohol und eiskaltem Wasser auf. Zur Analyse wurden wiederholt grössere Mengen der abfiltrierten und mit eiskaltem Aether gewaschenen Kristalle, deren qualitative Untersuchung die Anwesenheit von Beryllium, Salzsäure, Wasserstoffperoxyd und Aether ergab, in Wasser zu einem bestimmten Volumen gelöst und in aliquoten Teilen das Beryllium gewichtsanalytisch, die Salzsäure durch Titration mit Silbernitratlösung und das Wasserstoffperoxyd durch Titration der schwefelsauren, zur Vertreibung des Aethers vorsichtig erwärmten Lösung mit Permanganatlösung bestimmt. Es ergab sich übereinstimmend, dass das Beryllium als normales Berylliumchlorid vorliegt. (Gefundenes Be zu gefundenem Cl wie 1:2.) Das Molekularverhältnis von $BeCl_2$ zu H_2O_2 beträgt 10:1. Die Bestimmung des Kristalläthers bzw. des addierten Aethers liess sich unmöglich mit hinreichender Genauigkeit durchführen, da es nicht gelang, die Kristalle so schnell von dem anhaftenden Aether zu befreien, ohne dass sie nicht eine weitgehende Zersetzung erlitten.

Statt des erwarteten Be-Peroxyds erhielt man also eine höchst merkwürdige, kristallinische Berylliumverbindung, die als Anlagerungsverbindung von Wasserstoffperoxyd und Aether an normales Berylliumchlorid aufzufassen ist. Das Berylliumchlorid ist ja bekanntlich befähigt, mannigfaltige Anlagerungsverbindungen zu liefern; z. B. erwähnt Parsons (Zeitschr. f. anorganische Chem. **40**, 410) eine ähnlich zusammengesetzte Be-Verbindung, die Beryllium, Salzsäure, Aether und Wasser enthielt und Atterberg (Svensk. Vetensk. Akad. Handl. 1873, 12) eine Verbindung von Berylliumchlorid und Aether.

7. Die Verteilung von Wasserstoffperoxyd zwischen Berylliumhydroxyd und Wasser.

Bei der Wechselwirkung zwischen Berylliumhydroxyd und Wasserstoffperoxydlösung hat man es mit einem heterogenen System zwischen einem amorphen Körper (fein verteiltes Pulver, Hydrogel) mit grosser Oberflächenentwicklung und einem molekularen bzw. iondispersen Stoff (echte Lösung) zu tun.

Der Reaktionsablauf zwischen den beiden Komponenten kann, solange die feste amorphe Phase im Ueberschuss bleibt, auf dreierlei Weise erfolgen. Entweder bildet sich

1. eine den Begriffen der chemischen Affinität entsprechende definierte Verbindung, oder
2. der gelöste Stoff verteilt sich zwischen dem ursprünglichen Lösungsmittel und dem festen Stoff nach dem Henryschen Gesetz, nach dem das Verhältnis der Konzentration des verteilten Stoffes im festen Körper und in der Lösung konstant ist, oder aber es ist
3. die Reaktion zwischen wahrhaft gelöstem und dem amorphen Stoff durch eine Zustandsaffinität bedingt, d. h. die Reaktion ist als eine Adsorptionserscheinung aufzufassen, bei der die Konzentration der Lösung nicht proportional der adsorbierten Menge ist, da aus verdünnten Lösungen relativ mehr adsorbiert wird als aus konzentrierteren und die Adsorption sich demnach asymptotisch einem Grenzwert nähert.

Für diese Adsorptionserscheinungen sind das Henrysche Gesetz, das Massenwirkungsgesetz und die Phasenregel nicht anwendbar, da diese sich auf Molekularbetrachtungen gründen und die experimentellen Ergebnisse, die durch die mächtige Entwicklung der Kolloidforschung in den letzten Jahren bekannt wurden, nicht zu erklären vermögen. Am besten lässt sich das Adsorptionsgleichgewicht durch die einfache Formel

$$\frac{C\omega^p}{C\lambda} = K$$

illustrieren, wobei $C\omega$ die Konzentration des Adsorbendums im Adsorbens, $C\lambda$ die Konzentration des Adsorbendums in der Gleichgewichtslösung ist, p ($p>1$) und K Konstanten darstellen, unter der Voraussetzung, dass die beteiligten Körper während des Reaktionsverlaufes ihre Natur nicht verändern. Die graphische Darstellung dieser Formel ergibt eine charakteristische Kurve, die anfangs mehr oder weniger stark ansteigt und sich dann einer Geraden nähert.

Das Gleichgewicht nach dem Henryschen Gesetz wird durch die Formel

$$\frac{C\omega}{C\lambda} = K$$

ausgedrückt, d. h. der Exponent des Zählers der obigen Adsorptionsformel wird 1 und der Reaktionsverlauf wird durch eine ansteigende gerade Linie gekennzeichnet.

Die neuere Formulierung nach Freundlich (Zeitschr. physikal. Chem. **57**, 385) ergibt für das Adsorptionsgleichgewicht statt

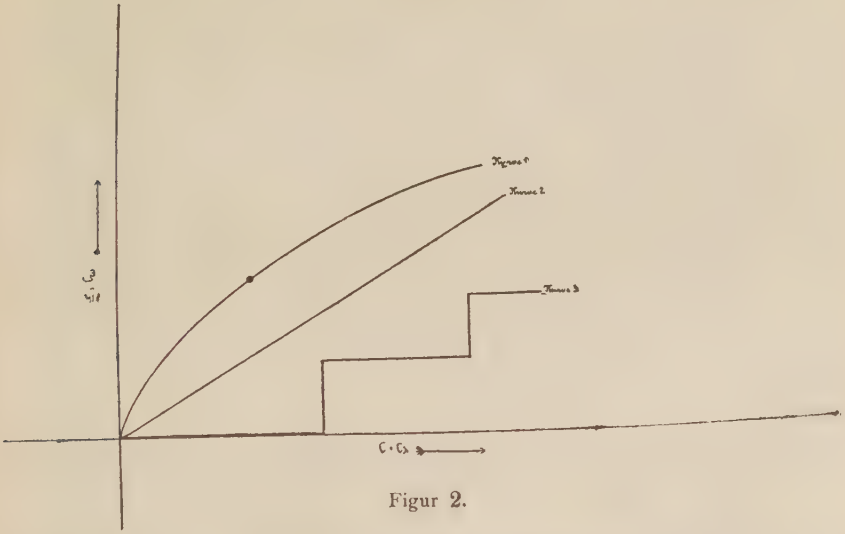
$$\frac{C\omega^p}{C\lambda} = K \quad \text{die Formel} \quad \frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{p}};$$

x = die aufgenommene Menge des gelösten Stoffes, m die Menge des Adsorbens $\left(\frac{x}{m} = C\omega\right)$, C die Konzentration der Gleichgewichtslösung ($C = C\lambda$), K und $\frac{1}{p}$ ($\frac{1}{p} < 1$) wieder die Konstanten der älteren Formel. Für den Henry-Satz ergibt sich dann die Formel

$$\frac{C\omega}{C\lambda} = K = \frac{x}{m} = K \cdot C.$$

Nach den Gesetzen der chemischen Affinität reagieren m-Mole des adsorbierenden Stoffes A mit n-Molen des gelösten Stoffes B unter Bildung von q-Molen der Verbindung C. Die graphische Darstellung mit der Konzentration C als Abszisse und der Zusammensetzung der festen Phase ($= \frac{x}{m}$, da x = der aufgenommenen Mengen von B und m = Menge des reagierenden A) als Ordinate ergibt eine unstetige Kurve (siehe Freundlich, Kolloidzeitschrift **3**, 212).

Zur besseren Veranschaulichung zeigt das folgende Diagramm die graphische Darstellung der drei möglichen typischen Fälle des Reaktionsverlaufes zwischen festem, amorphem und wahrhaft gelöstem Stoff.



Figur 2.

Kurve 1 = Gleichgewicht nach Adsorptionsformel; Kurve 2 = Gleichgewicht nach Henry-Satz; Kurve 3 = Gleichgewicht nach chemischer Affinität.

Die Natur der Be-Peroxydate lässt sich am besten aus Versuchen erkennen, welche die Wechselwirkung zwischen konstanten Mengen von Be-Hydroxyd mit wechselnden und ansteigenden H_2O_2-Mengen bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur behandeln. — Da es sich ergeben hat, dass das Be-Hydroxyd im fertigen Zustande sehr schnell seine Oberflächenenergie ändert, wodurch sein Aufnahmevermögen erheblich vermindert wird, wurde es in statu nascendi nach Ausfällen mit Ammoniak mit den Wasserstoffperoxydlösungen zusammengebracht. Es lässt sich auch erwarten, dass bei dieser Versuchsanordnung das Wasserstoffperoxyd von dem Beryllium besser gebunden wird, da es vorher in der Lösung gleichmässig verteilt ist und dann das Berylliumhydroxyd bei seiner Fällung an der gesamten Oberfläche seiner wabigen Struktur Gelegenheit hat, das gleichmässig verteilte H_2O_2 aufzunehmen, während fertiges Be-Hydroxyd nur eine relativ kleine Oberfläche dem H_2O_2 gegenüber zur Geltung bringen kann, da zudem auch ein Schütteln des H_2O_2-haltigen Gemisches wegen der Zersetzlichkeit des H_2O_2 zu vermeiden ist. Die Versuchsanordnung bestand darin, dass H_2O_2-Lösungen von bekanntem Gehalt mit Be-Salzlösungen von bekanntem Gehalt gemischt, nach Zugabe einer kleinen Menge Ammoniumchloridlösung eine entsprechende Menge von Ammoniakflüssigkeit unter Umschütteln zugegeben und mit Wasser bis zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt wurde.

Durchführung der Versuche.

Für die Versuche wurden folgende Lösungen verwendet:

1. Die H_2O_2-Lösung wurde durch Verdünnen von Perhydrol Merck mit ausgekochtem Wasser hergestellt. Der Gehalt an »Peroxydsauerstoff« ergab sich durch Titration mit $^n/_5$-Permanganatlösung entsprechend 44,89 mg Peroxydsauerstoff in 10 ccm.
2. Die Berylliumlösung wurde durch Auflösen von reinem Berylliumsulfat ($BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$) bereitet. Kontrollanalysen ergaben einen Berylliumgehalt, berechnet als $Be(OH)_2$ in 10 ccm im Mittel mehrerer übereinstimmender Versuche = 0,100 g $Be(OH)_2$.
3. Die Ammoniakflüssigkeit wurde durch Verdünnen von 20%igem NH_3 hergestellt, so dass 10 ccm vierfach äquivalent 10 ccm der Be-Salzlösung sind, also 10 ccm = 0,800 g (OH') enthielten.

Um die Koagulierung des Be-Hydroxyds bei tieferen Temperaturen zu beschleunigen, wurde für die Versuche eine 10%ige Ammoniumchloridlösung bereitgestellt.

a) Vorversuche.

Die drei möglichen Mischungsreihenfolgen der Komponenten:

α) 1. Be-Lösung, 2. Ammoniumchlorid und Ammoniak, 3. H_2O_2-Lösung;
β) 1. H_2O_2-Lösung, 2. Ammoniumchlorid und Ammoniak, 3. Be-Lösung;
γ) 1. Be-Lösung, 3. Ammoniumchlorid und Ammoniak, 2. H_2O_2-Lösung

wurden bezüglich der günstigsten Aufnahmewirkung untersucht, wobei sich ergab, dass die unter γ angegebene Reihenfolge die besten Ergebnisse lieferte.

Die Versuche wurden demnach folgendermassen durchgeführt: Eine konstante Menge Be-Lösung wurde mit wechselnden Mengen von H_2O_2-Lösungen vermengt, dann so viel Wasser hinzugegeben, dass nach Hinzufügen der Ammoniumchlorid- und Ammoniakmenge ein konstantes Volumen erreicht wurde, und schliesslich unter Umschütteln die entsprechenden Mengen NH_4Cl- und NH_3-Lösungen hinzugegeben. Hierauf liess man das Gemisch bestimmte Zeit bei konstanten Temperaturen unter öfterem vorsichtigen Umschütteln stehen; sodann wurde möglichst schnell (höchstens 1—2 Minuten) ohne weiteres Nachwaschen filtriert (die ersten Tropfen des Filtrates wurden verworfen) und aliquote Teile des Filtrates nach dem Versetzen mit kalter verdünnter Schwefelsäure (unter Vermeidung jeder Wärmeentwicklung) bis zur bleibenden Rosafärbung titriert.

Der bei allen Gleichgewichtsreaktionen zu berücksichtigende Temperatureinfluss konnte bei den Versuchen nicht variiert werden, da nur tiefe Temperaturen in Betracht kommen konnten; bei höheren Temperaturen wird das Wasserstoffperoxyd, besonders in Berührung mit festen Körpern, sehr schnell zersetzt. Als Versuchstemperatur wurde durchgehend die Temperatur des schmelzenden Eises ($2{,}0^0 \pm 1^0$) angewendet und hierbei keine Zersetzung des H_2O_2 beobachtet.

Weitere Versuchsreihen ergaben, dass das Gleichgewicht in allen Fällen nach einer halben Stunde erreicht wurde; weiteres Stehenlassen wurde wegen etwaiger beginnender Zersetzung des H_2O_2 vermieden.

Die Verwendung von überschüssigem Ammoniak, die notwendig war, um bei der tiefen Versuchstemperatur das Be-Hydroxyd vollständig zu fällen, erwies sich infolge der geringen chemischen Affinität zwischen dem Be-Hydroxyd und Ammoniak und die dadurch bedingte geringe Beeinflussung der Oberflächenenergie des ersteren als belanglos für die Ergebnisse. Zur Erzielung vergleichbarer Resultate wurde bei allen Versuchen eine Ammoniakmenge angewendet, die der vorhandenen Be-Salzmenge doppelt äquivalent war (für je 10 ccm Be-Lösung = 0,100 g $Be(OH)_2$, 5 ccm NH_3-Flüssigkeit = 0,400 g (OH') und zur vollständigen Koagulation und Beschleunigung der Abscheidung des Be-Hydroxydes vor der Fällung mit NH_3 gleichmässig 5 ccm $10^0/_0$ige Ammoniumchloridlösung zugegeben. Die endgültige Versuchsanordnung ergab sich aus vorstehendem also so, dass die in Büretten genau abgemessenen Flüssigkeitsmengen in der angegebenen Reihenfolge vermengt, das Gemisch unter öfterem Umschütteln bei der Temperatur des schmelzenden Eises eine halbe Stunde stehen gelassen und in dem klaren Filtrate die noch vorhandene Menge von Wasserstoffperoxyd durch Titration ermittelt wurde.

b) Endgültige Versuche.

Verteilungsisotherme für Wasserstoffperoxyd zwischen frisch gefälltem Berylliumhydroxyd und Wasser.

Nachstehende Tabelle gibt Aufschluss über die Anordnung, Durchführung und das Ergebnis der einzelnen Versuche, die alle doppelt angestellt wurden.

Tabelle 1.

Temperatur des schmelzenden Eises ($2{,}0° \pm 1°$), Mischungsreihenfolge: Beryllium, Wasserstoffperoxyd, Ammoniumchlorid und Ammoniak; konstante Mengen von $Be(OH)_2$ = 200 mg, konstantes Volumen, doppelt äquivalente Mengen von NH_3, Stehenlassen eine halbe Stunde.

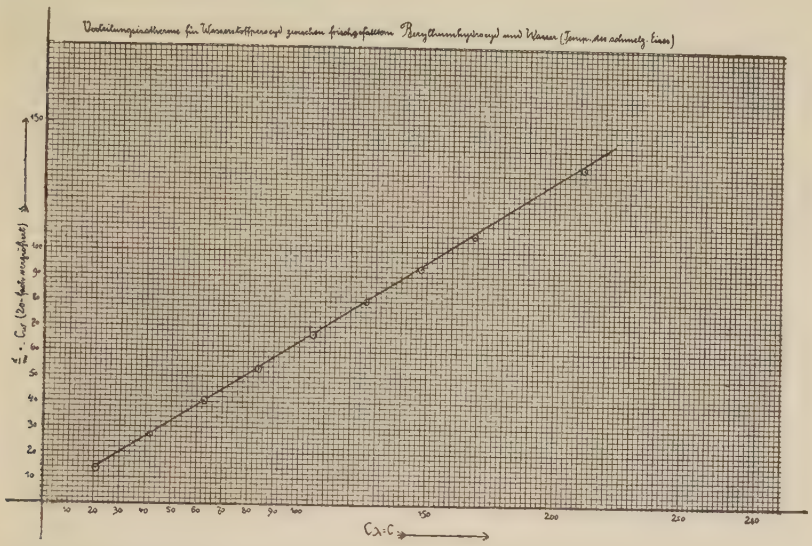
Nr.	Versuchsvolumen ccm	Angewendet mg		Angewendet, berechnet auf 100 ccm mg		Mengenverhältnis Peroxydsauerstoff zu $Be(OH)_2$	Filtrat verwendet zur Filtration ccm	Filtrat verbraucht m/5 $KMnO_4$ ccm	Berechnet auf 100 ccm Peroxydsauerstoff mg		Verhältnis $C\omega/C\lambda = K$
		Peroxydsauerstoff	$Be(OH)_2$	Peroxydsauerstoff	$Be(OH)_2$				Aufgenommen $C\omega$	Noch vorhanden $C\lambda$	
1	50	11,22	100	22,44	200	0,112	25	3,30	1,31	21,13	0,0628
2	50	11,22	100	22,44	200	0,112	25				
3	50	22,45	100	44,89	200	0,224	25	6,60	2,65	42,24	0,0627
4	50	22,45	100	44,89	200	0,224	25				
5	50	33,67	100	67,34	200	0,336	25	9,90	3,98	63,36	0,0628
6	50	33,67	100	67,34	200	0,336	25				
7	50	44,89	100	89,79	200	0,449	25	13,20	5,31	84,48	0,0628
8	50	44,89	100	89,79	200	0,449	25				
9	50	56,12	100	112,24	200	0,561	25	16,50	6,64	105,60	0,0628
10	50	56,12	100	112,24	200	0,561	25				
11	50	67,35	100	134,70	200	0,673	25	19,81	7,94	126,76	0,0626
12	50	67,35	100	134,70	200	0,673	25				
13	50	78,57	100	157,14	200	0,785	25	23,10	9,28	147,86	0,0627
14	50	78,57	100	157,14	200	0,785	25				
15	50	89,79	100	179,58	200	0,897	25	26,40	10,61	168,97	0,0628
16	50	89,79	100	179,58	200	0,897	25				
17	50	101,02	100	202,04	200	1,01	25	29,71	11,94	190,10	0,0628
18	50	101,02	100	202,04	200	1,01	25				
19	50	112,24	100	224,48	200	1,12	25	33,01	13,29	211,19	0,0629
20	50	112,24	100	224,48	200	1,12	25				
										Mittel:	**0,0628 = K**

Bei peinlicher Einhaltung der Versuchsbedingungen wurden, wie aus der Tabelle hervorgeht, sehr gut übereinstimmende Resultate erhalten. Trägt man die Werte von $C\omega$ und $C\lambda$ als Ordinaten bzw. Abszissen auf, so bekommt man die Kurve (Fig. 3).

Die Konstanz von $K = 0{,}0628$ und die Gestalt der Kurve ergeben, dass die Verteilung von Wasserstoffperoxyd zwischen frisch gefälltem Berylliumhydroxyd und Wasser nach dem Henryschen Gesetz verläuft, d. h., dass feste Lösungen entstehen. Fälle, dass amorphe Stoffe (Kolloide) molekulare bezw. iondisperse Stoffe nach Massgabe des Henryschen Verteilungssatzes aufnehmen, sind bis jetzt nur selten beobachtet worden und erstrecken sich nur auf Kolloide mit geringerer Oberflächenenergie (Kieselsäure, Ackererde und Salzlösungen, siehe u. a. G. C. Schmidt).[1])

[1]) Zeitschr. physikal. Chemie **15**, 56.

Mehrere Versuche, die angestellt wurden, um den Einfluss von Natron- oder Kalilauge an Stelle von Ammoniak zu studieren, ergaben, dass die Oberflächenenergie des gefällten Berylliumhydroxydes in diesen Fällen sehr beeinträchtigt wird, d. h., dass unter sonst gleichen Versuchsbedingungen weniger Wasserstoffperoxyd aufgenommen wird. Dieses Ergebnis ist erklärlich, wenn man die bedeutende chemische Affinität zwischen dem $Be(OH)_2$ und den Alkalilaugen in Betracht zieht, wodurch die Oberflächenwirkung des $Be(OH)_2$ grösstenteils in Beschlag genommen wird.



Figur 3.

Das Ergebnis der ganzen Versuche lässt sich somit folgendermassen zusammenfassen:

1. Berylliumhydroxyd in statu nascendi nimmt Wasserstoffperoxyd auf nach Massgabe des Henryschen Gesetzes. Die Berylliumoxydate sind also als feste Lösungen zu betrachten.
2. Von dem zur Anwendung gelangenden Wasserstoffperoxyd wird nur ein verhältnismässig kleiner Anteil aufgenommen. Die besten Ergebnisse werden erzielt bei der Verwendung von Ammoniak (nicht von KOH und NaOH) zur Fällung des Berylliumhydrates und bei tiefer Temperatur.

Die präparativen Versuche, die unabhängig von der vorliegenden Untersuchung angestellt wurden, stimmen durchaus überein mit dem Ergebnis des beobachteten Verlaufes der Verteilung von Wasserstoffperoxyd zwischen frisch gefälltem Berylliumhydroxyd und Wasser.

Anhang: Sogenanntes Berylliumperborat.

Zu einer eisgekühlten Lösung von Berylliumchlorid wurde eine kalte Lösung von Natriumsuperoxyd gegeben und schliesslich Borsäure in feiner Verteilung hinzugegeben, worauf ein weisser amorpher Körper ausfiel, der wahrscheinlich eine Verbindung des Berylliums mit der in freiem Zustande unbekannten Per- oder Ueberborsäure HBO_3 darstellt. Das Produkt wurde abfiltriert und mit kaltem Alkohol wiederholt gewaschen; bei der Analyse ergab sich ein Gehalt von 19,75% BeO und 4,7% superoxydischen Sauerstoff. Andere Verfahren, die zur Herstellung von Perboraten vorgeschlagen wurden, wurden ebenfalls für die Herstellung der Berylliumperborsäure angewendet und im allgemeinen Produkte erhalten, die ziemlich beständig gegen trockene Luft waren.

Die Bildungsbedingungen und die Eigenschaften der Berylliumperborate, die keinesfalls chemische Individuen darstellen, wurden nicht eingehend untersucht.

Zusammenfassung.

1. Gemäss den theoretischen Voraussetzungen liefert auch das Beryllium Verbindungen mit Wasserstoffperoxyd. Es liessen sich vor der Hand nur sogen. Peroxydate darstellen, deren Zersetzungsdruck auch bei tieferen Temperaturen jedoch so gross ist, dass sie aus wässeriger Lösung nicht im reinen Zustande erhalten werden können. Im günstigsten Falle konnte ein Berylliumperoxydat mit dem Verhältnis 1 Mol. BeO zu 0,52 At. Peroxydatsauerstoff oder 33,15% Peroxydatsauerstoffgehalt, d. h. ca. 50%iges Berylliumperoxydat hergestellt werden.

2. Durch Wasser werden die Produkte als Anlagerungsverbindungen des Wasserstoffperoxyds hydrolysiert nach der Gleichung: $Be(OH)_2 \cdot H_2O_2 \rightleftharpoons Be(OH)_2 + H_2O_2$. Bei fortwährender Erneuerung des Wassers verläuft die Reaktion von links nach rechts. Der Eintritt einer Hydrolyse macht sich aus dem Umstande geltend, dass die Konzentration des Wasserstoffperoxyds bei der Darstellung von Einfluss für den Gehalt des Endprodukts an Peroxydatsauerstoff ist.

3. Ein normales Berylliumperoxyt konnte nicht erhalten werden.

4. Es ergab sich die Existenz eines gutkristallisierenden Berylliumsalzes, das als Anlagerungsverbindung von Wasserstoffperoxyd und Aether an normales Berylliumchlorid aufzufassen ist.

5. Die Untersuchung über die Verteilung von Wasserstoffperoxyd zwischen Berylliumhydroxyd und Wasser ergab, dass diese Verteilung nach dem Henryschen Gesetz verläuft; die Berylliumperoxydate sind also als feste Lösungen zu betrachten.

6. Sogenannte Perborate des Berylliums konnten ebenfalls erhalten werden, jedoch wurden diese Verbindungen nicht eingehend untersucht.

IV. Ueber Berylliumchromate.[1])

Ueber Berylliumchromate finden sich in der Literatur Angaben, die zum Teil so weit auseinandergehen, dass es notwendig war, die Bildungsbedingungen und die Zusammensetzung dieser Verbindung aufs neue zu untersuchen.

Nach Atterberg[2]) bildet sich beim Versetzen von Berylliumsulfatlösung mit Kaliumchromatlösung in kleinen Anteilen anfänglich ein Niederschlag, der sich beim Umrühren wieder löst, während bei weiterem Zusatz von Kaliumchromat sich ein gelbes basisches Salz abscheidet unter Rotwerden der überstehenden Flüssigkeit, die dann beim Eindampfen Kaliumdichromat und einen Sirup von basischem Berylliumsulfat hinterlässt. Nach Marignac[3]) bekommt man umgekehrt beim Versetzen von Kaliumchromatlösungen mit Berylliumsulfatlösung einen Niederschlag von Berylliumchromat, dessen Zusammensetzung wechselt und der sich an der Luft in basisches Karbonat verwandelt. Beim Behandeln von Berylliumkarbonat mit Kaliumdichromat erhält man nach Atterberg unter CO_2-Entwickelung ein basisches Berylliumchromat; der gleiche Autor gibt auch ein Analysenergebnis eines basischen Berylliumchromates an durch die Formel: 14 BeO, CrO_3, 23 H_2O (gefunden: 41,24% BeO, 11,48% CrO_3, 47,72% H_2O; berechnet: 40,68% BeO, 11,59% CrO_3, 47,73% H_2O). Durch Auflösen von Berylliumhydroxyd in wässeriger CrO_3-Lösung und Eindampfen dieser Lösung konnte Atterberg[4]) keine Kristalle erhalten. In neuerer Zeit hat B. Glassmann[5]) die Ergebnisse eigener Untersuchungen veröffentlicht, die in der Synthese des neutralen Berylliumchromats $BeCrO_4 \cdot H_2O$ und eines stabilen basischen Salzes von der konstanten Zusammensetzung $BeCrO_4 \cdot 6\,Be(OH)_2$ — entgegen den Angaben Atterbergs — bestanden. Er erhielt das neutrale Berylliumchromat durch Neutralisieren einer konzentrierten wässerigen CrO_3-Lösung mit Berylliumkarbonat, Eindampfen der Lösung bis zur Kristallisation und Trennung der ausgeschiedenen Kristalle auf einer Tonplatte. Das neutrale Berylliumchromat soll nach Glassmann mit 1 Molekül H_2O in rotgelben, monoklinen Kristallen (Zeichnung im Original) kristallisieren und durch Wasser unter Abscheidung eines basischen Chromates völlig zersetzt werden. Das basische stabile Salz von der konstanten Zusammensetzung $BeCrO_4 \cdot 6\,Be(OH)_2$ erhielt Glassmann durch Zersetzen des neutralen Chromats mit Wasser unter Erhitzen oder durch Fällung einer Berylliumsulfatlösung mit Ammoniumchromat als gelbes, in Wasser unlösliches Pulver.

Die Versuche, zu dem neutralen kristallisierten Berylliumchromat zu gelangen, die auf alle möglichen Arten angestellt wurden, verliefen immer negativ. Es wurde erdiges und frisch gefälltes Beryllium-

---

[1]) S. a. Zeitschr anorg Chem. **76**, 70; B. Bleyer, Habilitationsschrift, München 1913.
[2]) Svensk. Vetensk. Akad. Handl. **12**, Nr. 5 S. 30; Jahresbericht 1873, 258.
[3]) Arch phys. nat. [2] **44** (1872), 204, Anmerkung.
[4]) loc. cit.
[5]) Ber. Deutsch. chem. Ges. **40**, 2602.

hydroxyd in CrO_3-Lösung in molekularen Verhältnissen gelöst; diese Lösungen hinterliessen beim Eindampfen oder beim Eindunsten über Schwefelsäure stets harzartige Massen, die keinerlei Kristallisation erkennen liessen. Da das Neutralisieren einer CrO_3-Lösung mit Berylliumkarbonat nicht ohne weiteres möglich ist wegen der Farbe, hydrolytischer Dissoziation und anderen Umständen, wurden wiederholt CrO_3-Lösungen mit Berylliumkarbonat, dessen BeO-Gehalt durch Analyse ermittelt wurde, in molekularen Verhältnissen versetzt; unter CO_2-Entwicklung entstanden dunkelrote Lösungen, die weder beim Eindampfen noch beim Eindunsten über wasserentziehenden Mitteln Kristalle ergaben. Da ferner wegen der grossen Neigung der Berylliumsalze zu weitgehender hydrolytischer Dissoziation die Existenz eines stabilen basischen Berylliumchromates von konstanter Zusammensetzung fraglich erschien, wurden Versuche über die Bildungsbedingungen von basischen Berylliumchromaten durch Fällen von Berylliumsalzen mit Chromaten und über das Verhalten von Berylliumhydroxyd gegen wässerige CrO_3-Lösung angestellt.

1. Berylliumsulfat und Kaliumchromat.

Entsprechend den Verhältnissen:

$BeO : CrO_3$
1 : 1
1 : 2
1 : 3
1 : 4

wurde das BeO in Form des $BeSO_4$, 4 H_2O (Mol.-Gew. 177,17 = 25,1 g BeO) mit CrO_3 in Form des K_2CrO_4 (Mol.-Gew. 194,3 = 100,1 g CrO_3) bei konstantem Volumen und sonst gleichen Versuchsbedingungen zusammengebracht, d. h. je 177,17 g $BeSO_4$, 4 H_2O = 25,1 g BeO = 1 Mol. BeO mit:

1. 193,3 g K_2CrO_4 = 100,1 g CrO_3 = 1 Mol. CrO_3 bzw.
2. 388,6 g „ = 200,2 g „ = 2 „ „ „
3. 582,9 g „ = 300,3 g „ = 3 „ „ „
4. 777,2 g „ = 400,4 g „ = 4 „ „

Um die grossen Salzmengen zu vermeiden, wurden jeweilig nur $^1/_{40}$ Mole bei 200 ccm Gesamtvolumen verwendet, und zwar indem jeder Komponent für sich allein zu 100 ccm Wasser gelöst wurde und die beiden Lösungen vereinigt wurden.

In dem Falle des Verhältnisses $BeO : CrO_3$ ($BeSO_4 : K_2CrO_4$) wie 1 : 1 löste sich der entstandene Niederschlag sogleich wieder auf; in den übrigen Fällen bildeten sich gelbe amorphe Niederschläge, die abfiltriert und gleichmässig mit je $^1/_2$ Liter kaltem Wasser gewaschen wurden. Die Waschwässer färbten sich im Verlaufe des Auswaschens stets gelb und zeigten am Schlusse keine SO_4''-Reaktion mehr. Die gewaschenen Niederschläge wurden auf Tontellern im Wassertrockenschrank getrocknet.

Bei der Analyse wurde die Chromsäure in schwefelsaurer Lösung jodometrisch unter Einhaltung der zur Erlangung genauer Resultate ermittelten Bedingungen bestimmt. In Ermangelung einer brauchbaren Methode zur Trennung von Chromsäure und Beryllium wurden die zu analysierenden Salze in Schwefelsäure gelöst, die Chromsäure mit Alkohol unter Erwärmen reduziert, dann durch Ammoniak, Beryllium und Chrom gemeinsam gefällt und das beim Glühen des Niederschlages bleibende Gemenge der Oxyde gewogen. In einigen Fällen wurde die Trennung der Chromsäure und des Berylliums auf elektrolytischem Wege mit Benutzung einer Quecksilberkathode nach Angaben von Ralph und Myers[1]) und Wägung des Chroms als Metall vorgenommen. Diese Methode lieferte gute Resultate, jedoch scheint sie etwas zu umständlich zu sein, da das Quecksilber der Kathode nur immer zu einer Bestimmung benutzt werden kann.

Alle Niederschläge, die bei der Fällung von Berylliumsulfat mit Kaliumchromat in den oben angegebenen Verhältnissen erhalten wurden, enthielten nach dem vollständigen Auswaschen bis zum Verschwinden der SO_4''-Reaktion geringe Mengen von Schwefelsäure, und zwar konnte mit der Steigerung an K_2CrO_4 ein geringerer Schwefelsäuregehalt festgestellt werden, der jedoch in keinem Falle zu einer gewichtsanalytischen Bestimmung ausreichte.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

1. Verhältnis $BeO : CrO_3$ ($BeSO_4 : K_2CrO_4$) wie 1 : 1; der entstandene Niederschlag löste sich auf.
2. Verhältnis $BeO : CrO_3$ ($BeSO_4 : K_2CrO_4$) wie 1 : 2; BeO 61,20%, CrO_3 8,70%, $H_2O + SO_3$ (Differenz) 30,10%.
3. Verhältnis $BeO : CrO_3$ ($BeSO_4 : K_2CrO_4$) wie 1 : 3; BeO 53,82%, CrO_3 11,29%, $H_2O + SO_3$ (Differenz) 34,89%.
4. Verhältnis $BeO : CrO_3$ ($BeSO_4 : K_2CrO_4$) wie 1 : 4; BeO 50,50%, CrO_3 14,17%, $H_2O + SO_3$ (Differenz) 35,33%.

Daraus geht hervor, dass beim Zusammenbringen von Berylliumsulfat und Kaliumchromat schwefelsäurehaltige Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung entstehen und dass mit Zunahme des K_2CrO_4 sich das Chrom bis zu einer bestimmten Grenze anreichert, während der Schwefelsäuregehalt abnimmt, denn im Filtrat von 2. und 3. entstand auf weiteren Zusatz von K_2CrO_4 eine erneute Fällung, die im Filtrat vom 4. ausblieb. Aus den eingedampften Filtraten kristallisierte $K_2Cr_2O_7$ aus.

Die Fällungsvorgänge lassen sich erklären, wenn man annimmt, dass das durch die hydrolytische Spaltung des K_2CrO_4 gebildete Kaliumhydroxyd dem $BeSO_4$ Schwefelsäure entzieht, wodurch basische Berylliumsulfate entstehen, die durch das infolge der Hydrolyse sich anreichernde $K_2Cr_2O_7$ zum Teil in Chromate umgewandelt werden.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1124.

2. Berylliumchlorid und Kaliumchromat.

Aus dem Umstande, dass aus Berylliumsulfatlösungen durch Alkalien stets sulfathaltige Niederschläge gefällt werden, während aus Berylliumchloridlösungen die Niederschläge chloridfrei erhalten werden, war auch bei der Fällung von $BeCl_2$-Lösungen mit K_2CrO_4 die gleiche Erscheinung zu erwarten. Das benötigte $BeCl_2$ wurde aus frisch gefälltem reinen Berylliumhydroxyd, dessen Gehalt an BeO durch Analyse ermittelt wurde, und titrierter Salzsäure hergestellt.

Es wurden wieder die Verhältnisse genommen:

$BeO : CrO_3$
1 : 1
1 : 2
1 : 3
1 : 4

und zwar je 80,02 g $BeCl_2$ = 25,1 g BeO = 1 Mol. BeO mit:

1. 194,3 g K_2CrO_4 = 100,1 g CrO_3 = 2 Mol. CrO_3 bzw.
2. 388,6 g „ = 200,2 g „ = 2 Mole „ „
3. 582,9 g „ = 300,3 g „ = 3 „ „ „
4. 777,2 g „ = 400,4 g „ = 4 „ „

Aus Zweckmässigkeitsgründen wurden je 2,0 g $BeCl_2$, die zu je 100 ccm Wasser gelöst waren und 1. 4,86 g K_2CrO_4 entsprechend 1 Mol. CrO_3, bzw. 2. 9,72 g K_2CrO_4 (2 Mole CrO_3), bzw. 3. 14,58 g K_2CrO_4 (3 Mole CrO_3), bzw. 4. 19,44 g K_2CrO_4 (4 Mole CrO_3), die ebenfalls zu je 100 ccm Wasser gelöst waren, angewendet und die beiden Lösungen vermischt.

Analog den Verhältnissen beim Berylliumsulfat löste sich der anfangs gebildete Niederschlag beim Verhältnis 1 : 1 Mol. BeO zu 1 Mol. CrO_3 wieder auf. Die Niederschläge von 2., 3., 4. wurden gleichmässig mit je $^1/_2$ Liter kaltem Wasser gewaschen und auf Tontellern im Wassertrockenschrank getrocknet. Die Waschwässer verloren beim Waschen bald die Cl'-Reaktion; die getrockneten Niederschläge enthielten keine Chloride. Die Waschwässer blieben dauernd gelb gefärbt und bewiesen so die stets fortschreitende Hydrolyse der Niederschläge. Die Filtrate ergaben beim Eindunsten Kristalle von $K_2Cr_2O_7$.

Die Analysen wurden, wie oben beschrieben ist, ausgeführt und ergaben folgende Resultate:

1. Verhältnis $BeO : CrO_3$ ($BeCl_2 : K_2CrO_4$) wie 1 : 1; der entstandene Niederschlag löste sich.
2. Verhältnis $BeO : CrO_3$ ($BeCl_2 : K_2CrO_4$) wie 1 : 2; BeO 54,57%, CrO_3 14,09%, H_2O (Differenz) 31,34%.
3. Verhältnis $BeO : CrO_3$ ($BeCl_2 : K_2CrO_4$) wie 1 : 3; BeO 54,84%, CrO_3 14,08%, H_2O (Differenz) 31,09%
4. Verhältnis $BeO : CrO_3$ ($BeCl : K_2CrO_4$) wie 1 : 4; BeO 53,35%, CrO_3 13,83%, H_2O (Differenz) 32,82%.

Die erhaltenen Niederschläge zeigten dieselbe Zusammensetzung. Es bildet sich immer dasselbe basische Berylliumchromat von der Zusammensetzung 15 BeO, CrO_3, 12 H_2O (berechnet: 54,36% BeO, 14,79% CrO_3, 31,19% H_2O). Der gefundene Mehrgehalt an BeO und H_2O und der gefundene Mindergehalt an CrO_3 ist auf die fortschreitende Hydrolyse beim Auswaschen anzurechnen, und zwar entsteht das Salz unabhängig von den Mengenverhältnissen der aufeinanderwirkenden Komponenten, wenn nur das Verhältnis von BeO : CrO_3 mindestens wie 1 : 2 ist. Eine weitere Anreicherung an Chrom ist nicht mehr möglich, da das Filtrat von 4. auf Zusatz von K_2CrO_4 keine Fällung mehr ergab, während solche in den Filtraten von 2. und 3. auf Zusatz von K_2CrO_4 eintraten.

3. Berylliumhydroxyd und Chromsäure.

Die rote Lösung von Berylliumhydroxyd in wässeriger CrO_3-Lösung hinterlässt beim Eindampfen nach Atterberg einen harzartigen Rückstand, während, wie oben erwähnt wurde, Glassmann durch Neutralisieren von CrO_3-Lösung mit Berylliumkarbonat, einen prinzipiell gleichen Vorgang, Kristalle von neutralem Berylliumchromat erhalten hat. Es wurde schon oben erwähnt, dass die Versuche zur Herstellung von kristallinischem $BeCrO_4$, sowohl nach der Vorschrift Glassmanns als auch nach verschiedenen Richtungen hin modifiziert, negativ ausfielen. Um zu prüfen, wieviel Chromsäure von 1 Molekül Berylliumhydroxyd gebunden werden kann, ging man davon aus, dass CrO_3 in wässeriger Lösung mit $Be(OH)_2$ zusammengebracht auf 1 Molekül CrO_3 nur 1 Molekül $Be(OH)_3$ zu lösen vermag, um damit $BeO \cdot CrO_3$ in wässeriger Lösung zu bilden. Bringt man bekannte Mengen $Be(OH)_2$ mit bekannten Mengen CrO_3, die aber nicht zur Bildung des dem vorhandenen $Be(OH)_2$ entsprechenden normalen BeO, CrO_3 ausreichen, zusammen, dann dürfen von der bekannten vorhandenen Menge CrO_3 nur so viel $Be(OH)_2$ in Lösung gebracht werden, als für die Bildung von $BeO \cdot CrO_3$ (entsprechend der vorhandenen Menge von CrO_3) nötig ist.

Die Verhältnisse zwischen $Be(OH)_2$ und CrO_3 wurden bei konstantem Volumen und Temperatur und auch sonst gleichen Versuchsbedingungen mit frisch gefülltem, gelatinösem als auch mit erdigem dichten $Be(OH)_2$ untersucht.

a) Versuche mit frischgefälltem $Be(OH)_2$.

Nach den Verhältnissen:

1. 1 Mol. BeO = 1 Mol. $Be(OH)_2$ (Mol.-Gew. 43,1), 1 Mol. CrO_3 (= 100,1 g);
2. 1 Mol. BeO = 1 Mol. $Be(OH)_2$ (Mol.-Gew. 43,1), $^3/_4$ Mol. CrO_3 (= 75,07 g);
3. 1 Mol. BeO = 1 Mol. $Be(OH)_2$ (Mol.-Gew. 43,1), $^1/_2$ Mol. CrO_3 (= 50,05 g);
4. 1 Mol. BeO = 1 Mol. $Be(OH)_2$ (Mol.-Gew. 43,1), $^1/_4$ Mol. CrO_3 (= 25,02 g)

wurden je 2,15 frischgefälltes reines $Be(OH)_2$ ($^1/_{20}$ Mol.) in geeichte Glasstöpselflaschen gebracht und mit der entsprechenden Menge CrO_3 (1. 5,0 g, 2. 3,75 g, 3. 2,50 g, 4. 1,25 g) in je 150 ccm Wasser gelöst, versetzt und schliesslich je auf 200 ccm aufgefüllt. Sodann wurden die Flaschen mit Inhalt auf der Schüttelmaschine gleich lange (1 Stunde) geschüttelt. Vollständige Lösung trat im Falle 1 $Be(OH)_2$: 1 CrO_3 ein. Nach dem Absetzen der ungelöst gebliebenen $Be(OH)_2$ wurde in der klaren Flüssigkeit das Molekularverhältnis zwischen BeO und CrO_3 in der oben angegebenen Weise bestimmt.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

In der ursprünglichen Mischung:	In der klaren Lösung:
$BeO : CrO_3$	$BeO : CrO_3$
1 : 1	1 : 1
1 : $^3/_4$	1 : 0,96
1 : $^1/_2$	1 : 1,002
1 : $^1/_4$	1 : 1

Daraus ergibt sich, dass die Zusammensetzung der klaren Lösung von dem ursprünglichen Mengenverhältnis zwischen $Be(OH)_2$ und CrO_3 unabhängig ist. Die klare Lösung enthält immer $Be(OH)_2$, und CrO_3 im Verhältnis des normalen Berylliumchromats $BeO \cdot CrO_3$ (1 : 1).

b) Versuche mit erdigem $Be(OH)_2$.

Die gleichen Versuche wie mit dem frischgefällten $Be(OH)_2$ wurden in gleicher Versuchsanordnung mit erdigem dichten $Be(OH)_2$ durchgeführt. Es wurden wieder je 2,15 g dichtes $Be(OH)_2$ und 5,0 g bzw. 3,75 g bzw. 2,50 g bzw. 1,25 g CrO_3 angewendet. Die Mischungen blieben unter häufigem Umschütteln 14 Tage lang stehen. Im ersten Falle, beim Verhältnis des $Be(OH)_2 : CrO_3$ wie 1 : 1, trat wieder vollständige Lösung ein.

Die Analysen der klaren Flüssigkeit nach dem Absetzen des Ungelösten ergaben folgendes Resultat:

In der ursprünglichen Lösung:	In der klaren Lösung:
$BeO : CrO_3$	$BeO : CrO_3$
1 : 1	1 : 1
1 : $^3/_4$	1 : 1,002
1 : $^1/_2$	1 : 0,96
1 : $^1/_4$	1 : 1,002

Auch hier enthielten die klaren Lösungen $Be(OH)_2$ und CrO_3 im Verhältnis des normalen Berylliumchromates $BeO \cdot CrO_3$ (1 : 1).

Die Annahme, dass die Lösungen normales Berylliumchromat $BeCrO_4$ enthalten, ist nach obigem berechtigt. Der ungelöste Rückstand blieb in allen Fällen auch nach langem Waschen gelb gefärbt und enthielt neben unverändertem $Be(OH)_2$ basisches Berylliumchromat.

Aus den geschilderten Versuchen geht also hervor, dass ein normales Berylliumchromat $BeCrO_4$ existiert, das zwar nur in wässeriger Lösung festgestellt werden konnte, und dass aus Berylliumchlorid-

lösungen mittels Kaliumchromat ein in seiner Zusammensetzung von den Mengenverhältnissen der aufeinanderwirkenden Komponenten unabhängiges basisches stabiles Berylliumchromat $15\,BeO \cdot CrO_3 \cdot 12\,H_2O$ gefällt wird, während die gefällten Niederschläge aus Berylliumsulfatlösungen schwefelsäurehaltig sind. Ferner ergibt sich auch in diesem Falle die grosse Uebereinstimmung des Berylliums mit dem Aluminium, dessen Verhältnis zur Chromsäure M. Gröger[1]) mit ähnlichen Ergebnissen untersucht hat.

Schluss und Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen:

1. Es konnte auf aluminothermischem Wege ein ca. 90%iges Beryllium hergestellt werden.
2. Die massanalytische Bestimmung des Berylliums wurde nach verschiedenen Methoden ausgearbeitet. Es wurden unterschieden:
   a) jodometrische Bestimmung,
   b) acidimetrische Bestimmung,
   c) Titration mittels Arsensäure.
3. Die Untersuchungen über Berylliumchromat führten zu folgendem Ergebnis. Es existiert ein normales Berylliumchromat-$BeCrO_4$, welches zwar nur in wässeriger Lösung festgestellt werden kann; aus Berylliumchlorid-Lösungen wird mittels Kaliumchromat ein in seiner Zusammensetzung von den Mengenverhältnissen der aufeinander wirkenden Komponenten unabhängiges basisches, stabiles Berylliumchromat $15\,BeO \cdot CrO_3 \cdot 12\,H_2O$ gefällt, während die gefällten Niederschläge aus Berylliumsulfat-Lösungen schwefelsäurehaltig sind.
4. a) Das Beryllium gibt mit Wasserstoffperoxyd Verbindungen, die als typische Anlagerungsverbindungen von Wasserstoffperoxyd und Berylliumhydroxyd (Peroxydate) aufzufassen sind.
   b) Die Berylliumperoxydate sind als feste Lösungen von Wasserstoffperoxyd in Berylliumhydroxyd aufzufassen, da die Verteilung des H_2O_2 zwischen H_2O und $Be(OH)_2$ nach dem Henryschen Gesetz verläuft.
   c) Es wurden fünf Verfahren zur Herstellung von Berylliumperoxydaten ausgearbeitet.

[1]) Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **35**, 3420.

Lebenslauf.

Ich, Antonie Moormann, Tochter des verstorbenen Gutsbesitzers Rudolf Moormann und seiner ebenfalls verstorbenen Gemahlin Antonie, geb. Böcker, bin geboren zu Werne a. d. Lippe, Westfalen, am 16. Mai 1877. Zuerst besuchte ich die Schule meiner Vaterstadt, dann war ich zur weiteren Ausbildung im Ursulinenkloster zu Nymwegen. Zur Reifeprüfung bereitete ich mich privatim vor und bestand dieselbe im Frühjahr 1907 am Realgymnasium zu Münster i. W. Ich studierte an den Kgl. Universitäten Münster, Marburg, München. Während ich in den ersten drei Semestern hauptsächlich Mathematik und Physik studierte, widmete ich mich in den späteren neun Semestern fast ausschliesslich der Chemie. Das anorganische Verbandsexamen bestand ich am 2. Dezember 1910, das organische am 15. Februar 1911. Die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker legte ich ab am 12. Mai 1911, die Hauptprüfung am 25. Juli 1912.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 5
I. Ueber die Darstellung des Berylliums nach dem Thermitverfahren 7
II. Massanalytische Bestimmung des Berylliums 13
A. Jodometrische Bestimmung 13
B. Acidimetrische Bestimmung 16
C. Berylliumtitration mittels Arsensäure 19
III. Ueber Berylliumperoxydat (Berylliumperoxyd) 22
1. Be-Peroxydat aus Be-Salzen, NaOH und H_2O_2 23
2. Be-Peroxydat aus Be-Hydroxyd und H_2O_2 25
3. Darstellung von Berylliumperoxydat auf elektrolytischem Wege 25
4. Berylliumperoxydat aus Berylliumsalzen, Wasserstoffperoxyd und Ammoniak 27
5. Berylliumperoxydat aus Berylliumsalzen und Natriumsuperoxyd 28
Eigenschaften der Berylliumperoxydate 28
6. Versuche zur Herstellung von wasserfreiem Berylliumperoxyt durch Wechselwirkung zwischen Berylliumchlorid und Wasserstoffperoxyd in absolut ätherischer Lösung 30
7. Die Verteilung von Wasserstoffperoxyd zwischen Berylliumhydroxyd und Wasser 32
IV. Ueber Berylliumchromate 39
1. Berylliumsulfat und Kaliumchromat 40
2. Berylliumchlorid und Kaliumchromat 42
3. Berylliumhydroxyd uud Chromsäure 43
Schluss und Zusammenfassung 45